Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

I. Band. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von **Professor Dr. J. Schmidt.** Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.—

II. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Zinkes unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von **Direktor Dipl.-Ing. H. Nissenson.** Lex. 8°. 1907. geh. M. 4.—

III. Band. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von **Professor Dr. W. Herz.** Mit 13 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.40.

IV./V. Band. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von **Professor Dr.-Ing. A. Fischer.** Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. Lex. 8°. 1908. geh. M 9 40.

VI. Band. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von **Professor Dr. F. W. Hinrichsen.** Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4 40

VII. Band. **Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.** Von **Dr. L. Birckenbach.** Lex. 8°. 1909. geh. M 4.40.

VIII./IX. Band. **Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkereiprodukten.** Von **Direktor Dr. Kurt Teichert.** Mit 54 Abbildungen und 27 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 11.40.

X. Band. **Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen.** Von **Professor Dr. L. Moser.** Lex. 8°. 1909. geh. M. 4 —

CHEMIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN

Herausgegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT
an der Technischen Hochschule Stuttgart.

XI. Band:

ORGANISCHE MOLEKÜLVERBINDUNGEN.

Von

DR. PAUL PFEIFFER
o. Professor der Chemie
an der Technischen Hochschule in Karlsruhe

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1922.

ORGANISCHE MOLEKÜLVERBINDUNGEN.

Von

Dr. PAUL PFEIFFER
o. Professor der Chemie
an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1922.

Z.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart

Z.

Seinen Freunden

Ernst Berl / Walther Dilthey
Adolf Grün / Edmund Stiasny

in Erinnerung an die gemeinschaftlichen
Züricher Jahre

gewidmet

vom Verfasser.

Z.

Vorwort.

Mit vorliegendem Buche wird zum ersten Male der Versuch gemacht, eine übersichtliche Systematik der organischen Molekülverbindungen zu begründen. Ich glaube, daß mancher Leser erstaunt sein wird, welch' umfangreiches experimentelles Material auf diesem Gebiete bereits vorliegt, so daß eine systematische Ordnung desselben sicherlich gerechtfertigt erscheint.

Der Systematik der organischen Molekülverbindungen ist durchweg die Koordinationslehre Alfred Werners zugrunde gelegt worden, da nur sie die Möglichkeit bietet, das weitschichtige experimentelle Material nach einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen. Daß eine solche Ordnung heute noch nicht lückenlos möglich ist, und daß die Stellung, die manchen Molekülverbindungen im System zugewiesen wurde, nur eine provisorische sein kann, ist selbstverständlich. Ueberhaupt ist immer im Auge zu behalten, daß für labile Molekülverbindungen, und zu diesen gehört insbesondere der größte Teil der rein organischen Molekülverbindungen, nicht mit derselben Sicherheit Konstitutionsformeln aufgestellt werden können, wie es bei den Verbindungen erster Ordnung und den stabilen Molekülverbindungen, etwa den Metallammoniaksalzen oder den komplexen Doppelsalzen, möglich ist.

Sinngemäß sind zwei Hauptabschnitte gebildet worden, von denen der eine diejenigen Molekülverbindungen umfaßt, welche sich aus einer organischen und einer anorganischen Komponente zusammensetzen (anorganisch-organische Molekülverbindungen), der zweite aber die zahlreichen Molekülverbindungen behandelt, welche aus zwei organischen Bestandteilen bestehen (rein organische Molekülverbindungen). Abweichungen von dieser Anordnung waren nicht zu vermeiden, wenn man nicht in einzelnen Fällen analog gebaute Verbindungen auseinanderreißen wollte (vgl. z. B. Oxoniumsalze mit organischen Säuren, Verbindungen der Karbonsäuren untereinander usw.).

Während die anorganisch-organischen Molekülverbindungen fast vollzählig aufgeführt werden konnten, war es unmöglich, alle rein organischen Molekülverbindungen zu sammeln. Viele von diesen sind nur

gelegentlich beim Umkristallisieren organischer Substanzen aufgefunden worden und daher in der Literatur weit zerstreut. War es an sich schon ausgeschlossen, sämtliche organische Arbeiten — etwa seit Liebigs Zeiten — daraufhin durchzusehen, ob in ihnen Molekülverbindungen mit Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol usw. erwähnt sind, so hat auch die Besprechung dieser Verbindungen tatsächlich wenig Wert, so lange sie nicht nach vergleichender Methodik untersucht sind.

Den beiden Hauptteilen des Buches geht ein Eingangskapitel voraus, das einen Abriß der Koordinationslehre gibt; dieser dürfte manchem Leser willkommen sein. Ein Schlußkapitel unterrichtet kurz über die Bedeutung der Molekülverbindungen für den Ablauf chemischer Reaktionen.

Großer Wert wurde vor allem auf möglichste Vollständigkeit und Zuverlässigkeit der Literaturangaben gelegt. Diese wurden alle mit den Originalstellen verglichen; bei ausländischen Autoren wurde jeweils die Stelle des deutschen Referatenorgans angegeben. Neue Arbeiten wurden berücksichtigt, soweit sie bis Mitte 1921 publiziert resp., bei Auslandsliteratur, referiert worden sind.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem Assistenten, Herrn Dr. Heinrich Rheinboldt, der mir unermüdliche Hilfe bei der Erledigung der Korrekturen geleistet hat; ihm verdanke ich vor allem auch die Bearbeitung der beiden Register, die, wie wir hoffen, bei der Benutzung des Buches wertvolle Dienste leisten werden.

Karlsruhe, im November 1921

Paul Pfeiffer.

Inhaltsübersicht.

III. Rein organische Molekülverbindungen.

Anhang.

IV. Ueber den Mechanismus chemischer Reaktionen.

Abkürzungen.

A.	= Liebigs Annalen der Chemie.
Abd.	= Abderhaldens Biochemisches Handlexikon
A. ch.	= Annales de Chimie et de Physique.
Am.	= American Chemical Journal.
Am. Soc	= Journal of the American Chemical Society
Ar.	= Archiv der Pharmazie.
Atti	= Atti della reale Accademi dei Lincei (Rendiconti).
B.	= Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft
Beilst	= Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd.* X = Ergänzungsband X.
Bioch. Z	= Biochemische Zeitschrift.
Bl.	= Bulletin de la Société Chimique de France.
B. phrm.	= Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft.
C.	= Chemisches Zentralblatt
Chem. N.	= Chemical News
Chem. Weekbl.	= Chemisch Weekblad.
Ch. Z.	= Chemiker-Zeitung
C r	= Comptes rendues de l'Académie des Sciences
D R P	= Patentschrift des Deutschen Reiches
G	= Gazetta Chimica Italiana
H	= (Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
Helv chim. Act.	= Helvetica chimica Acta.
J.	= Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
M.	= Monatshefte für Chemie.
N. Ansch	= Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie
P.	= Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.
P. Ch S.	= Proceedings of the Chemical Society.
Pharm Ztg.	= Pharmazeutische Zeitung
Ph. Ch	= Zeitschrift für physikalische Chemie.
R.	= Referatenbände der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Rec	= Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Soc	= Journal of the Chemical Society of London.

Wien. Akad. = Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften.

Z = Zeitschrift für Chemie.
Z a. Ch. = Zeitschrift für Anorganische Chemie.
Z. Ang = Zeitschrift fur Angewandte Chemie.
Z. El. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr. = Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie.
Z. wiss. Phot. = Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie.

Bp. = Verpuffungstemperatur.
F. = Schmelzpunkt.
Kp. = Siedepunkt.
$\overset{I}{Me}$, $\overset{II}{Me}$ usw = Hauptvalenzzahlen
$\overset{6}{Me}$, $\overset{4}{Me}$ usw. = Nebenvalenzzahlen
Zers. = Zersetzungspunkt.

I. Allgemeine Theorie der Molekülverbindungen[1]).

Zur Ableitung der Konstitutions- und Konfigurationsformeln der Molekülverbindungen und der für sie maßgebenden Begriffe der indirekten Bindung, der Nebenvalenz und der Koordinationszahl wollen wir uns in erster Linie auf das umfangreiche Tatsachenmaterial aus der Chemie der Metallammoniaksalze stützen. Die für diese Salze erhaltenen Formeln sollen dann sinngemäß auf die übrigen Molekülverbindungen, vor allem auf die der organischen Reihe, übertragen werden.

1. Valenzchemische Formulierung der Molekülverbindungen.

Die Kobaltiverbindungen CoX_3 [2]) vermögen im Maximum sechs Moleküle Ammoniak zu addieren; es entstehen so die Hexamminsalze CoX_3, $6\,NH_3$. Außer diesen ammoniakreichsten Verbindungen kennen wir noch die ammoniakärmeren Salze:

$$CoX_3,\ 5\,NH_3 \qquad CoX_3,\ 4\,NH_3 \qquad CoX_3,\ 3\,NH_3,$$

die man, je nach ihrem Ammoniakgehalt, als Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen unterscheidet. Ueber ihre Eigenschaften sei folgendes mitgeteilt:

In den Hexamminsalzen haben alle drei negativen Reste X Ionencharakter. Wie aus dem chemischen Verhalten dieser Salze, aus dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht, zerfallen sie in wäßriger Lösung in ein komplexes positives Ion, gebildet aus dem Kobaltatom und den sechs Ammoniakmolekülen, und drei negative Ionen X. Diese Tatsache können wir folgendermaßen veranschaulichen:

$$CoX_3,\ 6\,NH_3 = [Co(NH_3)_6]X_3 \ \rightarrow\ [Co(NH_3)_6]^{+++} + 3\,X^-.$$

Entfernen wir nun aus den Hexamminsalzen ein Molekül Ammoniak, gehen also zu den Pentamminsalzen über, so konstatieren wir, daß mit dem Verlust eines Ammoniakmoleküls Funktionswechsel eines negativen

[1]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Aufl. IV. — Es ist im folgenden der Versuch gemacht worden, die Konstitution der Molekülverbindungen im engsten Anschluß an die reine Valenzlehre zu entwickeln; ferner ist versucht worden, die Koordinationslehre so zu erweitern, daß sie auch zur Behandlung der organischen Molekülverbindungen geeignet erscheint.

[2]) X = einwertiger, negativer Rest.

Restes verbunden ist. Während in den Hexamminsalzen alle drei negativen Reste X Ionencharakter haben, verhalten sich in den Pentamminsalzen nur noch zwei als Ionen; der dritte negative Rest hat seinen Ionencharakter eingebüßt. In wäßriger Lösung zerfallen also die Pentamminsalze in ein komplexes positives Ion, welches aus dem Kobaltatom, den fünf Ammoniakmolekülen und einem negativen Rest X zusammengesetzt ist, und in zwei negative Ionen X. In Formeln ausgedrückt haben wir jetzt:

$$CoX_3,\ 5NH_3 = [Co(NH_3)_5X]X_2 \ \rightarrow\ [Co(NH_3)_5X]^{++} + 2X^{-}.$$

An die Pentamminsalze schließen sich die Tetramminsalze, an diese die Triamminverbindungen an. Während nun in den Pentamminsalzen noch zwei negative Reste Ionencharakter haben, ist bei den Tetramminsalzen nur noch ein negativer Rest ionogen gebunden; bei den Triamminverbindungen schließlich befinden sich alle drei negativen Reste in fester Bindung, so daß keiner von ihnen in wäßriger Lösung primär als Ion abdissoziiert. Dementsprechend konstatieren wir, daß die Tetramminsalze in wäßriger Lösung ein komplexes positives Ion geben, gebildet aus einem Kobaltatom, vier Ammoniakmolekülen und zwei negativen Resten, während sich die Triamminverbindungen in Wasser primär unverändert als Neutralkomplexe auflösen, also überhaupt keine Ionen bilden [1]).

Auch diese Tatsachen können wir leicht in Formeln ausdrucken:

$$CoX_3,\ 4NH_3 = [Co(NH_3)_4X_2]X \ \rightarrow\ [Co(NH_3)_4X_2]^{+} + X^{-}$$
$$CoX_3,\ 3NH_3 = [Co(NH_3)_3X_3]\ .\ .\ .\ \text{bleibt unverändert.}$$

Zusammenfassend haben wir folgendes: Damit in den Kobaltiaken die drei negativen Reste Ionencharakter haben können, mussen sechs Ammoniakmoleküle vorhanden sein; entfernen wir aus den Hexamminsalzen Ammoniakmolekule, so tritt fur jedes NH_3-Molekül Funktionswechsel eines negativen Restes ein, bis schließlich in den Triamminverbindungen indifferente Komplexe zurückbleiben.

Es ist nun unsere Aufgabe, für alle diese Kobaltiake solche Konstitutionsformeln zu entwickeln, daß die hier mitgeteilten unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen darin scharf zum Ausdruck kommen.

Stellen wir uns auf den Boden der reinen Valenzlehre, so lassen sich zwei prinzipiell verschiedene Reihen von Konstitutionsbildern für die Kobaltiake entwerfen, die wir an Hand der Erfahrung prüfen wollen. Einerseits besteht die Möglichkeit, daß sich die Ammoniakmoleküle, ohne

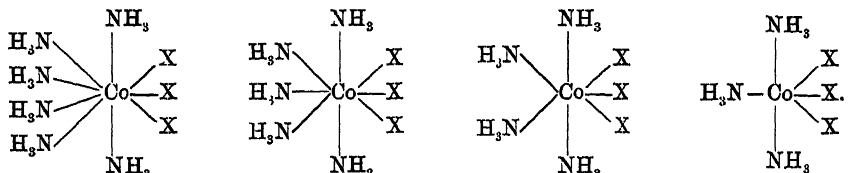
[1]) Allmählich nehmen in wäßriger Lösung auch bei den Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen alle negativen Reste Ionencharakter an; hiermit ist aber eine chemische Umwandlung (Hydratisierung = Aquosalzbildung) verbunden, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

irgendwelche Atomverschiebungen zu bewirken, einfach an das Co-Atom des CoX_3-Moleküls addieren[1]), andererseits wäre es denkbar, daß sich die NH_3-Moleküle zwischen das Kobaltatom und die negativen Reste X einschieben, entsprechend etwa dem Uebergang von Jodäthyl in Aethylammoniumjodid:

$$C_2H_5J \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_3J.$$

In beiden Fällen, bei den „Anlagerungs“- wie bei den „Einlagerungsformeln“, werden wir nicht ohne eine Erhöhung der normalen Valenzzahlen auskommen, die wir aber, unter Verzichtleistung auf die Anwendung von Doppelbindungen, so gering wie möglich bemessen wollen.

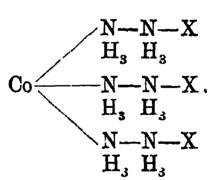
Die Anlagerungsformeln der Kobaltiake haben folgende Gestalt (N vierwertig, Co neun- bis sechswertig):



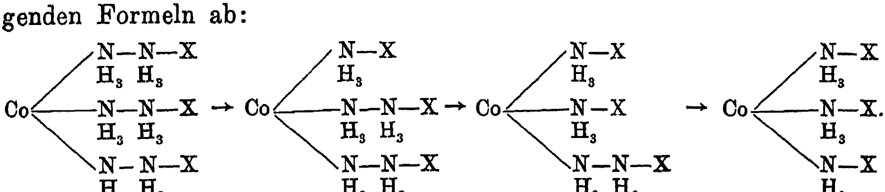
Hexamminverbg. Pentamminverbg Tetramminverbg Triamminverbg.

Diese einfachen Formeln lassen aber, wie man ohne weiteres sieht, den mit der Abgabe von NH_3-Molekülen verbundenen sprungweisen Funktionswechsel der negativen Reste ganz unerklärt, sie können also als Konstitutionssymbole der Kobaltiake nicht in Betracht kommen.

Das Gleiche gilt für die Einlagerungsformeln Von den theoretisch möglichen Einlagerungsformeln der Hexamminsalze sei zunächst eine ganz symmetrisch gebaute Formel in Betracht gezogen (Co dreiwertig, N funfwertig).



Aus ihr leiten sich fur die niederen Kobaltiake, wenn wir die Abspaltung der einzelnen NH_3-Moleküle möglichst gleichartig vornehmen, die folgenden Formeln ab:



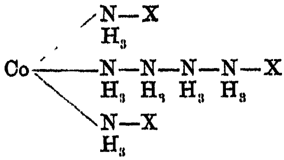
Hexamminverbg. Pentamminverbg Tetramminverbg Triamminverbg.

---

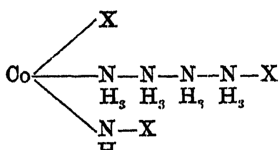
[1]) Eine Anlagerung von Ammoniak an die negativen Reste X ist ausgeschlossen, da letztere als Ionen frei von Ammoniak sind.

Auch diese Formelbilder geben uns keine Erklärung für die so wesentlichen Unterschiede im chemischen Verhalten der einzelnen Kobaltiake, da sie ja samt und sonders substituierte Ammoniumsalze darstellen. Eine andersartige Wegnahme von Ammoniak aus den Hexamminsalzen führt ebenfalls nicht zum Ziel.

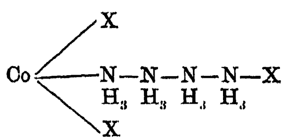
Jörgensen[1]) hat nun seiner Zeit für die Hexamminsalze die weniger symmetrisch gebaute Einlagerungsformel



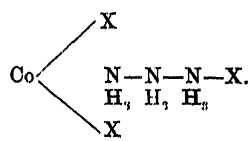
vorgeschlagen und für die niederen Kobaltiake die nachstehenden Symbole angegeben:



Pentamminverbg.



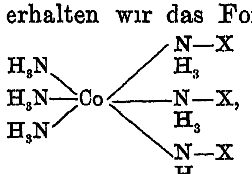
Tetramminverbg



Triamminverbg

Diese Formeln bringen zwar gut zum Ausdruck, daß in den Hexamminsalzen drei, in den Pentamminsalzen zwei, in den Tetramminsalzen nur ein negativer Rest X Ionencharakter hat, daß aber bei den Triamminverbindungen überhaupt kein negativer Rest ionogene Eigenschaften besitzt, lassen auch diese Formeln unerklärt. Da, wie man sich leicht überzeugt, auch sonstige unsymmetrische Einlagerungsformeln bei der einen oder anderen Verbindungsreihe versagen, so kommen wir zu dem Resultat, daß weder die Anlagerungs- noch die Einlagerungsformeln geeignet sind, den experimentellen Tatsachenbestand zur Darstellung zu bringen.

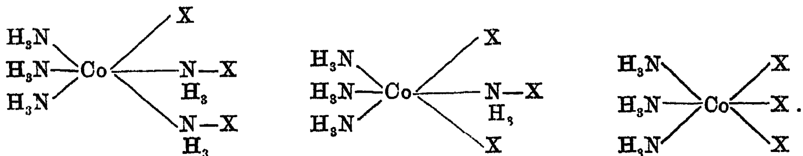
Das gelingt aber weitgehend mit Formeln, die wir als Kombinationsformeln bezeichnen wollen, indem sie eine Art Verschmelzung der beiden bisher diskutierten Formeltypen darstellen. Nehmen wir an, daß in den Hexamminsalzen nur drei Molekule Ammoniak angelagert, drei aber eingelagert sind, so erhalten wir das Formelbild:



---

[1]) Siehe z. B. die Literaturangaben auf S 297 des Artikels „Kobaltiake" im Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters.

aus dem sich ohne weiteres die folgenden Schemata für die Pentammin-, Tetrammin- und Triamminverbindungen ergeben, indem wir systematisch die eingelagerten NH_3-Moleküle entfernen:



Pentamminverbg. Tetramminverbg. Triamminverbg

Diese Formeln, in denen Kobalt sechswertig, Stickstoff aber, je nachdem dieses Element einem angelagerten oder eingelagerten NH_3-Molekül angehört, vier- resp. fünfwertig auftritt, lassen sich nun leicht so interpretieren, daß sie mit den Dissoziationsverhältnissen der Kobaltiake in voller Uebereinstimmung stehen.

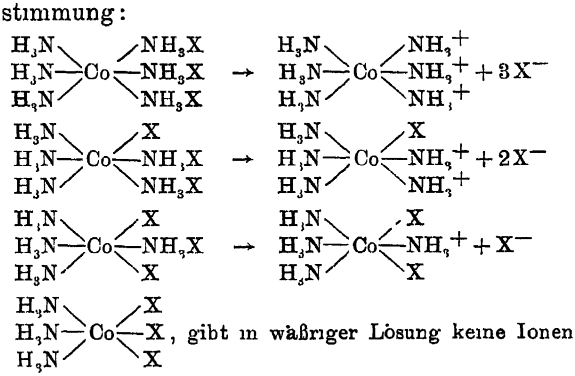
Bei den Hexamminsalzen stehen alle drei negativen Reste in ammoniumsalzartiger Bindung; bei Wegnahme je eines NH_3-Moleküls erleidet je ein negativer Rest einen Bindungswechsel, bis schließlich in den Triamminverbindungen sämtliche negativen Reste direkt am Kobalt sitzen. Machen wir nun die an sich plausible Voraussetzung, daß die ammoniumsalzartige Bindung eine ionogene ist, daß aber die an Kobalt gebundenen negativen Reste primär nicht in den Ionenzustand übergehen, so kommen, wie die folgende Tabelle zeigt, Theorie und experimentelle Erfahrung in ausgezeichnete Uebereinstimmung:

Hexamminsalze [3 X ionogen]

Pentamminsalze [2 X ionogen]

Tetramminsalze [1 X ionogen]

Triamminverbgg. [kein X ionogen]



Nachdem wir so brauchbare Konstitutionsbilder für vier Reihen ammoniakalischer Kobaltsalze abgeleitet haben, fragt es sich, ob sich diese „Kombinationsformeln“ auch auf die zahlreichen sonstigen Metallammoniaksalze und verwandte Verbindungen übertragen lassen. Das ist in der Tat der Fall.

So kommen wir zu den Konstitutionsformeln einer großen Schar weiterer Verbindungen dadurch, daß wir uns in den obigen Formeln die Ammoniakmoleküle durch Aminmoleküle der verschiedensten Art oder

durch Wassermoleküle ersetzt denken. Von den Aminen spielt in der Metallammoniakchemie eine große Rolle das Aethylendiamin

$$\begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH_2 \; NH_2 \end{matrix},$$

welches zwei Molekülen Ammoniak äquivalent ist; seine Verbindungen zeichnen sich durch besonders große Stabilität aus. Als negative Reste können in den Kobaltiaken nicht nur Cl-, Br-, J-Atome oder OH-, SCN-, NO_2-, NO_3-Reste usw. enthalten sein, sondern auch zweiwertige Radikale wie SO_3, SO_4, CO_3 usw., die einfach zwei Resten X gleichzusetzen sind. Bei alledem ist dann noch zu berücksichtigen, daß in ein und demselben Molekül verschiedenartige Amine und auch verschiedenartige negative Reste vorhanden sein können [1]).

Ganz analog zusammengesetzte Ammoniakverbindungen wie Kobalt geben auch Chrom, Iridium, Rhodium usw Wir brauchen in den obigen Formeln der Kobaltiake .nur das zentrale Kobaltatom durch ein Atom der eben genannten Metalle zu ersetzen, um sofort die „Kombinationsformeln“ entsprechender Chromiake, Iridiake usw. vor uns zu haben.

Daß auch die Ammoniak- und Aminverbindungen der übrigen Metallsalze, vor allem der Salze des zweiwertigen und vierwertigen Platins, in ihrer Konstitution weitgehend den Kobaltiaken entsprechen, sei noch besonders betont.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir uns im wesentlichen auf eine Diskussion der Dissoziationsverhältnisse der Metalliake beschränkt; wir wollen nun einige Tatsachen anderer Art kennen lernen, die uns dazu zwingen, die „Kombinationsformeln“ abzuändern und in die noch symmetrischer gebauten „Koordinationsformeln“ überzuführen.

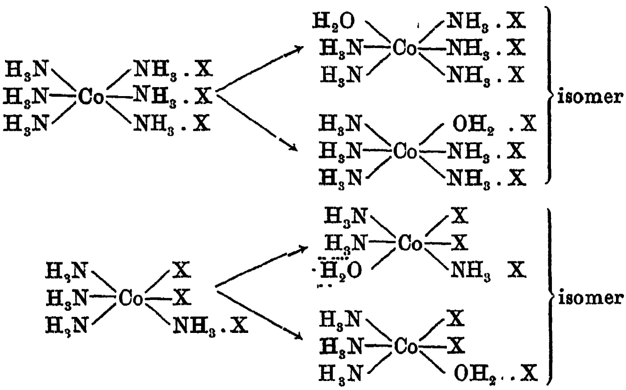
2. Die Koordinationsformeln der Molekülverbindungen.

Ein Blick auf die weiter oben angegebenen Formeln der Ammoniakverbindungen der Kobaltsalze zeigt uns, daß sie im allgemeinen zwei verschiedene „Arten“ von Ammoniakmolekülen enthalten, angelagerte mit vierwertigem und eingelagerte mit fünfwertigem Stickstoff

Dieser Unterschied in der Bindung der einzelnen Ammoniakmoleküle müßte sich chemisch vor allem darin äußern, daß eine Verbindung, die aus einem reinen Metallammoniaksalz durch Ersatz eines NH_3-Moleküls durch ein Molekül anderer Art, z. B. ein Wassermolekül, entsteht, in zwei isomeren Formen auftritt, indem ja entweder ein angelagertes oder ein eingelagertes NH_3-Molekül ausgetauscht werden kann:

---

[1]) Diese Tatsache gibt Anlaß zu interessanten Isomerieerscheinungen.



usw.

Solche und verwandte Isomerieerscheinungen sind aber noch nie beobachtet worden, weder in der Kobalt- noch in der Platin- und Chromreihe, obgleich Isomere anderer Art, die recht stabil zu sein pflegen, hier häufig genug auftreten.

Wir kommen also zu dem wichtigen Resultat, daß bei den Metalliaksalzen und verwandten Verbindungen keine Unterschiede in der Bindung der Addenden vorhanden sind, diese also gleichartig an das zentrale Metallatom gebunden sein müssen.

Können wir nun unsere bisher angewandten Konstitutionsformeln der Molekülverbindungen so modifizieren, daß der experimentellen Forderung völlig gleichartiger Bindung der NH_3-Moleküle Genüge geleistet wird? Das gelingt in der Tat und zwar mit Hilfe des von Werner eingeführten Begriffes der „indirekten Bindung“ [1]).

Die gleichartige Bindung der Ammoniakmoleküle in den Metalliaken erreicht Werner dadurch, daß er die vom Metallatom durch die eingeschobenen NH_3-Moleküle getrennten negativen Reste X nicht in die Bindungssphäre der Stickstoffatome setzt, sie vielmehr trotz der räumlichen Trennung vom Metallatom in valenzmäßiger Abhängigkeit von diesem beläßt. Sie gehören also nach wie vor zum Metallatom, befinden sich aber, da NH_3-Moleküle eingeschoben sind, in sog. „indirekter Bindung“. Diese Bindung erstreckt sich über die NH_3-Moleküle hinweg in eine zweite Sphäre; sie ist daher eine relativ lockere, wodurch sich die ionogene Natur der betreffenden negativen Reste erklärt. Indem nun so weder die „angelagerten“ noch die „eingelagerten“ NH_3-Moleküle

[1]) Ich habe vor kurzem den Versuch gemacht, die „Kombinationsformeln“ der Molekülverbindungen ohne Anwendung der Begriffe „indirekte Bindung“ und „Nebenvalenz“ in die Koordinationsformeln überzuführen (Z. a. Ch. **112**, 81 [1920]). Es war mir aber nicht mehr möglich, die neuen Anschauungen im vorliegenden Buche zu verwerten.

negative Reste tragen, wird ihre Bindung an das zentrale Metallatom eine durchaus gleichartige.

Werner nimmt weiterhin an, daß für die Bindung der NH_3-Moleküle an das Metallatom nicht die normalen Valenzen (Hauptvalenzen) in Betracht kommen, welche die Atome in den Verbindungen erster Ordnung, wie HCl, H_2O, NH_3, $PtCl_4$ usw. miteinander verknüpfen, sondern sog. „Nebenvalenzen", welche, wie die Hauptvalenzen von Atom zu Atom wirkend, maßgebend für den Aneinanderschluß selbständig existenzfähiger Moleküle zu Molekülen höherer Ordnung sind. Ebenso wie die Atome eine bestimmte maximale Zahl von Hauptvalenzen besitzen, so kommt ihnen nach Werner auch eine ganz bestimmte Zahl von Nebenvalenzen zu, die z. B. für Kobalt, Chrom und Platin 6 beträgt.

Modifizieren wir jetzt die bisher angewandten Konstitutionsformeln der Kobaltiake unter Zugrundelegung der Begriffe „Indirekte Bindung" und „Nebenvalenz", indem wir dafür sorgen, daß die experimentell feststehenden Ionisationsverhältnisse auch weiterhin klar zum Ausdruck kommen, so erhalten wir die folgenden außerordentlich symmetrisch gebauten Symbole (die Nebenvalenzen sind durch Punktreihen angedeutet):

$$\underset{\text{Hexamminsalze}}{[Co(NH_3)_6]X_3} = \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Co & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]\begin{array}{l} -X \\ -X \\ -X \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Co & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]^{+++} + 3X^-$$

$$\underset{\text{Pentamminsalze}}{[Co(NH_3)_5X]X_2} = \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & X \\ H_3N & Co & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]\begin{array}{l} -X \\ -X \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & X \\ H_3N & Co & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]^{++} + 2X^-$$

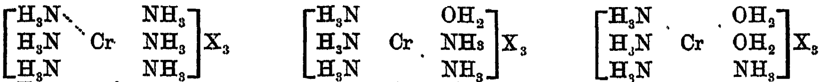
$$\underset{\text{Tetramminsalze}}{[Co(NH_3)_4X_2]X} = \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & X \\ H_3N & Co & X \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right] -X \rightarrow \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & X \\ H_3N & Co & X \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]^{+} + X^-$$

$$\underset{\text{Triamminverbgg.}}{[Co(NH_3)_3X_3]} = \left[\begin{array}{ccc} H_3N & & X \\ H_3N & Co & X \\ H_3N & & X \end{array}\right], \text{ zeigt keine Dissoziation.}$$

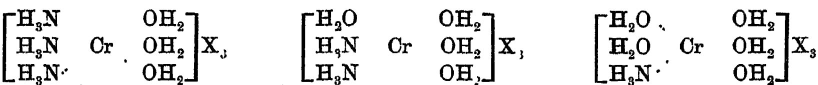
Diese Werner'schen Koordinationsformeln geben die Eigenschaften der Kobaltiake ausgezeichnet wieder; wir werden sie daher unseren weiteren Betrachtungen zugrunde legen

Ganz ähnliche Formeln lassen sich auch für die übrigen Metallammoniaksalze, für Aquosalze und Hydrate, dann aber auch für die verschiedenartigsten sonstigen Molekülverbindungen ableiten. An dieser Stelle seien noch die Formeln der Ammoniakverbindungen der Platoreihe, die Formeln der Aquochromsalze — der Uebergangsglieder zwischen Chromiaken und Chromsalzhydraten — und die Formeln einiger Doppelhalogenide angegeben; ihre nähere Begründung ist in Werners „Neuere Anschauungen usw." nachzusehen.

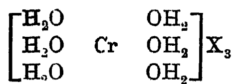
$$\underset{\text{Tetramminsalze}}{\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]Cl_2} \qquad \underset{\text{Triamminsalze}}{\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & Cl \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_3 \end{array}\right]Cl} \qquad \underset{\text{Diamminverbg}}{\left[\begin{array}{ccc} H_3N & & Cl \\ & Pt & \\ H_3N & & Cl \end{array}\right]}$$



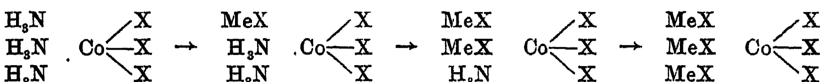
Hexamminsalze gelb — Aquopentamminsalze orangegelb — Diaquotetramminsalze rotorange



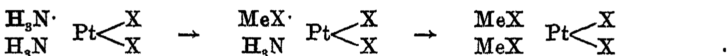
Triaquotriamminsalze blaßrot — Tetraquodiamminsalze rotviolett — Pentaquomonamminsalze (fehlen noch)



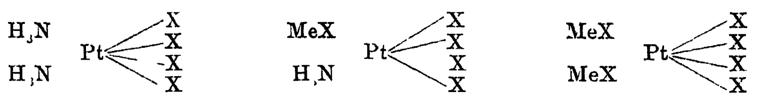
Hexaquosalze graublau



Triazidotriammin-kobalt — Tetrazidodiammin-kobaltiat — Pentazidomonammin-kobaltiat[1]) — Hexazido-kobaltiat[2])

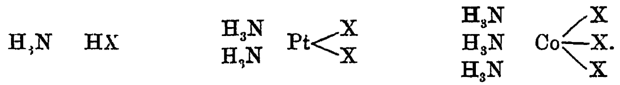


Diazidodiammin-platin — Triazidomonammin-platoat — Tetrazido-platoat[3])



Tetrazidodiammin-platin — Pentazidomonammin-plateat — Hexazido-plateat[4])

Diesen verschiedenartigen Molekulverbindungen reihen sich nach Werner auch die Ammoniumsalze an. Sie sind als Metallammoniaksalze zu betrachten, in denen das zentrale Metallatom durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist Bei der Bildung der Ammoniumsalze aus Ammoniak und Säure lagert sich das Ammoniakmolekul mit einer vom Stickstoffatom ausgehenden Nebenvalenz an das Wasserstoffatom des Säuremoleküls an, ganz in Analogie mit der Entstehung von $(H_3N)_2PtX_2$ und $(H_3N)_3CoX_3$ aus NH_3 und PtX_2 resp. CoX_3:



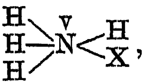
Daß die Ammoniumsalze im Gegensatz zu letzteren Verbindungen in wäßriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissoziiert sind:

$$H_3N \cdot HX \rightleftarrows H_3N \cdot H^+ + X^-,$$

---

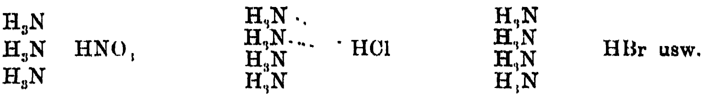
1) Noch unbekannt.
2) Beispiel: $Co(CN)_6K_3$, $Co(NO_2)_6K_3$.
3) Beispiel: $PtCl_4K_2$.
4) Beispiel: $PtCl_6K_2$

findet seine einfache Erklärung in der Tatsache, daß schon die den Ammoniumsalzen zugrunde liegenden Säuren HX ausgesprochene Elektrolyte sind; die Dissoziationsfähigkeit der Säuren bleibt in den Verbindungen mit Ammoniak einfach erhalten. Die ältere Theorie, nach der die Ammoniumsalze reine Valenzverbindungen mit fünfwertigem Stickstoffatom sind,



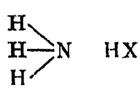
, vermag die Salznatur dieser Verbindungen nicht zu erklären.

Sehr einfach lassen sich auf Grund der Werner'schen Theorie die sog. „anomalen“ Ammoniumsalze deuten, also die Salze mit mehr als einem Molekül NH_3 auf ein Aequivalent Säure Es kommt ihnen die allgemeine Formel $(H_3N\ldots)_nHX$ zu, indem das saure Wasserstoffatom des Säuremoleküls eine größere Zahl von Ammoniakmolekülen um sich gruppiert. Beispiele sind:



Diesen Verbindungen gegenüber versagt die ältere Ammoniumtheorie gänzlich.

Für die einfachen Ammoniumsalze



ist nach Werner anzunehmen, daß nach der Bildung aus den Komponenten ein Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebenvalenzen stattfindet, entsprechend der ganz symmetrisch gebauten Formel

$$\left[\begin{matrix}H \cdot & & H\\ & N & \\ H \cdot & & \cdot H\end{matrix}\right]X.$$

In dieser Formel gehört der negative Rest X nicht mehr einem bestimmten Wasserstoffatom an, da alle H-Atome gleichartig an das zentrale Stickstoffatom gebunden sind.

Zum Schluß sei noch auf die von Werner getroffene, sehr zweckmäßige Einteilung der Molekülverbindungen in reine Anlagerungsverbindungen und Einlagerungsverbindungen hingewiesen.

Zu den reinen Anlagerungsverbindungen gehören, wie die folgenden Beispiele erkennen lassen, alle diejenigen Molekülverbindungen, bei denen die Komponenten aneinander gebunden sind, daß der ursprüngliche Charakter der Einzelmoleküle im wesentlichen unverändert geblieben ist:



$$\begin{matrix} X \\ X \\ X \end{matrix} > Co \begin{matrix} \cdot XMe \\ XMe \\ \cdot XMe \end{matrix} \qquad \begin{matrix} X \\ X \end{matrix} > Pt \begin{matrix} XMe \\ XMe \end{matrix} \quad \text{usw}$$

Bei den Einlagerungsverbindungen haben Einschiebungen von Molekülen zwischen solchen Atomen stattgefunden, die anfänglich in direkter Bindung miteinander standen. Hier ist also der Eingriff der Moleküle ineinander ein recht tiefer.

$$\left[\begin{matrix} H_3N & & NH_3 \\ H_3N & Co & NH_3 \\ H_3N & & NH_3 \end{matrix}\right]Cl_3 \qquad \left[\begin{matrix} H_3N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_3 \end{matrix}\right]X_2 \quad \text{usw.}$$

Von den organischen Molekülverbindungen gehört, wie wir sehen werden, die überwiegende Mehrzahl zu den reinen Anlagerungsverbindungen.

3. Die Koordinationszahl der Zentralatome.

Betrachten wir die Zusammensetzung nahverwandter Molekülverbindungen mit gleichem Zentralatom, so fällt uns auf, daß in all diesen konstitutionell zusammengehörigen Verbindungen das Zentralatom mit ein und derselben Zahl von Atomen verknüpft ist. So ist in allen Kobaltiaken und komplexen Doppelsalzen der Kobaltreihe, ganz unabhängig von der Wertigkeit der komplexen Radikale, das Kobaltatom mit 6 Elementaratomen verbunden. Es war daher ein glücklicher Gedanke von Werner, für diese zahlenmäßige Uebereinstimmung im Aufbau zusammengehöriger Molekulverbindungen einen neuen Begriff, den der Koordinationszahl einzufuhren.

Wir verstehen unter der Koordinationszahl [1]) eines als Zentrum wirkenden Elementaratoms diejenige Zahl, welche uns angibt, wieviel Atome mit diesem Zentralatom insgesamt in direkter Bindung stehen, sei es durch Haupt-, sei es durch Nebenvalenzen.

Bei einer ganzen Reihe von Elementen scheint die Koordinationszahl eine konstante Zahl zu sein, die weder von der Valenzstufe dieser Elemente, noch von der Natur und Valenz der koordinierten Atome abhangt. Das trifft zum Beispiel für Kobalt zu; seine geradezu zahllosen Komplexverbindungen ordnen sich zwanglos der Koordinationszahl 6 unter (siehe die Formeln in den vorhergehenden Abschnitten).

Bei anderen Elementen wiederum ist die Koordinationszahl für große Gruppen zusammengehöriger Verbindungen konstant, nimmt aber von Verbindungsgruppe zu Verbindungsgruppe verschiedene Werte an. Das

---

[1]) Ueber eine erweiterte Fassung des Koordinationsbegriffs siehe das nächste Kapitel.

gilt unter anderem für Platin, dessen Koordinationszahl je nach der Valenzstufe 4 resp. 6 ist:

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\overset{4}{Pt}\begin{matrix}NH_3\\ \cdot NH_3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\overset{4}{Pt}\begin{matrix}\cdot ClK\\ \cdot ClK\end{matrix} \qquad \begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\!>\overset{6}{Pt}\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\!>\overset{6}{Pt}\begin{matrix}ClK\\ClK\end{matrix},$$

und für Kalzium, bei dem die Koordinationszahlen 6 und 8 auftreten:

$$[\overset{6}{Ca}(OH_2)_6]Cl_2 \qquad [\overset{8}{Ca}(NH_3)_8]Cl_2.$$

Besonders wichtige Koordinationszahlen sind die Zahlen 4 und 6; die Untersuchungen der letzten Jahre zeigen aber immer mehr, daß auch kleinere und größere Zahlen für den Aufbau der Molekülverbindungen von Bedeutung sind.

So besitzt Sauerstoff in den Hydraten und den meisten Säure- und Salzverbindungen der Alkohole und Aether (siehe weiter unten) die Koordinationszahl 3. Auch dem Silber und dem einwertigen Kupfer kommt in zahlreichen Verbindungen die Koordinationszahl 3 zu, wie z. B. die Salze

$$[Ag(\cdot NH_3)_3]Cl \quad \text{und} \quad \left[Cu\left(S=C<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_3\right]Cl$$

zeigen.

Das wichtigste Element mit der Koordinationszahl 4 ist der Kohlenstoff; bei ihm fallen Koordinationszahl und Valenzzahl zusammen, wodurch sich nach Werner der relativ einfache strukturelle Aufbau der Kohlenstoffverbindungen erklärt. Daß auch Stickstoff die Koordinationszahl 4 besitzt, zeigt uns die Existenz der Ammoniumsalze $[NR_4]X$; dem Stickstoff schließen sich vor allem noch Bor [1]) und das zweiwertige Platin an:

$$(CH_3)_3B\cdot OHK \qquad (CH_3)_3B\ NH_3 \qquad F_3B\ FK$$
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \qquad [PtCl_4]K_2.$$

Die Koordinationszahl 6 findet sich bei tausenden von Molekulverbindungen der Elemente Kobalt, Chrom, Platin, Rhodium, Iridium, Silizium, Zinn usw.; die Koordinationszahl 8 ist für die Zentralatome der Verbindungen

$$[Ca(NH_3)_8]Cl_2 \qquad [Sr(NH_3)_8]Cl_2 \qquad [Mo(CN)_8]K_4 \qquad [OsF_8]$$

charakteristisch. Vielleicht müssen wir auch in den Sulfato- und Oxalatosalzen:

$$\left[Th\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>SO_2\right)_4\right]K_4 \qquad \left[Ce\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>SO_2\right)_4\right]K_4,\ 2H_2O$$

$$\left[Th\left(\begin{matrix}O-CO\\ |\\ O-CO\end{matrix}\right)_4\right]K_4 \qquad \left[Zr\left(\begin{matrix}O-CO\\ |\\ O-CO\end{matrix}\right)_4\right](NH_4)_4 \qquad \left[U\left(\begin{matrix}O-CO\\ |\\ O-CO\end{matrix}\right)_4\right]K_4$$

koordinativ achtwertige Zentralatome annehmen.

---

[1]) Koordinativ sechswertiges Bor haben wir in der Borwolframsäure und der Bormolybdänsäure.

Die Koordinationszahl 12 schreiben wir zweckmäßig den Alkali- und Erdalkalimetallen in einer Reihe quecksilberreicher Amalgame der Formel $MeHg_{12}$ zu. Ferner ist anzunehmen, daß in den Alaunen, entsprechend der allgemeinen Formel

$$[\overset{III}{Me}(OH_2)_{12}](SO_4)_2\overset{I}{Me},$$

koordinativ zwölfwertige Zentralatome enthalten sind.

Nun noch einige Angaben über den räumlichen Aufbau der Molekülverbindungen.

Ueber die Konfiguration der Verbindungen mit koordinativ dreiwertigem Zentralatom liegen noch keine experimentellen Untersuchungen vor[1]).

Desto besser sind wir über die räumliche Lagerung bei den Verbindungen des allgemeinen Typus $[RA_4]$ orientiert. Die vier Koordinationsstellen des Kohlenstoffs liegen in den Ecken eines Tetraeders, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom selbst befindet. Diese räumliche Gruppierung der Atome in den Verbindungen CA_4 ist dann eine räumlich symmetrische, wenn alle Radikale A untereinander gleich sind. Bewiesen wird diese Auffassung vom sterischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen in erster Linie durch das Auftreten von optischer Aktivität bei Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Den Kohlenstoffverbindungen schließen sich in ihrer Konfiguration die Ammoniumsalze $[NR_4]X$ an, so daß die vier Koordinationsstellen des Stickstoffatoms ebenfalls tetraedrisch gelagert sind. Hingegen müssen wir auf Grund der bisher bekannten Isomerieerscheinungen annehmen, daß die Molekülverbindungen des zweiwertigen Platins eine plane Konfiguration besitzen, indem die vier koordinierten Gruppen in einer Ebene um das Platinatom verteilt sind.

Von den Molekülverbindungen koordinativ sechswertiger Metalle sind in ihrer Konfiguration die Kobalt-, Chrom-, Rhodium-, Iridium-, Eisen- und Platinverbindungen vollständig aufgeklärt. Bei ihnen allen sind nach dem Ergebnis der Untersuchung zahlreicher Isomerieerscheinungen (Cis-Trans-Isomerie, Asymmetrieisomerie) die sechs mit den Zentren koordinierten Atome oktaedrisch um diese gelagert.

Ueber die Konfiguration der Verbindungen mit koordinativ achtwertigem Zentralatom ist nichts mit Sicherheit bekannt Nach den hier über die Konfiguration der Verbindungen mit den Komplexen RA_4 und RA_6 mitgeteilten Tatsachen ist aber aus Analogiegründen zu schließen, daß bei den Verbindungen RA_8 die Gruppen A in Würfelecken um das Zentralatom R gelagert sind[2]).

---

[1]) Wahrscheinlich herrscht plane Konfiguration.

[2]) Im Flußspatkristall ist nachweislich jedes Ca-Atom in Würfelecken von 8 Fluoratomen umgeben.

4. Weiterer Ausbau der Koordinationsformeln.

Wir wir gesehen haben, läßt sich auf Grund der bisherigen Definitionen von Nebenvalenz und Koordinationszahl eine einfache Systematik ganzer Klassen von Molekülverbindungen entwickeln; doch zeigen uns insbesondere die organischen Molekülverbindungen, daß wir diese Begriffe noch sinngemäß erweitern müssen, um möglichst alle Molekülverbindungen, die anorganischen und die organischen, einer einheitlichen Betrachtung unterziehen zu können.

Wir wollen im folgenden die experimentellen Grundlagen im wesentlichen als gegeben ansehen; sie werden im speziellen Teil des Buches ausführlich mitgeteilt.

Nichts wesentlich Neues — vom allgemein theoretischen Gesichtspunkt aus — bieten die Metallsalz- und Säureadditionsprodukte sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, handele es sich nun um Verbindungen der Alkohole und Aether, oder etwa um solche der Ketone, Aldehyde, Ester usw. So müssen wir den $SnCl_4$-Verbindungen $SnCl_4$, $2\,R_1R_2O$ und $SnCl_4$, $2\,R_1R_2C{=}O$ ganz allgemein die normalen Koordinationsformeln

$$Cl_4Sn\begin{matrix}\cdot\,O{<}^{R_1}_{R_2}\\ \cdot\,O{<}^{R_1}_{R_2}\end{matrix} \quad \text{und} \quad Cl_4Sn\begin{matrix}\cdot\,O{=}C{<}^{R_1}_{R_2}\\ O{=}C{<}^{R_1}_{R_2}\end{matrix}$$

zuerteilen, so daß sich die Begriffe Nebenvalenz und Koordinationszahl ganz unverändert auf sie anwenden lassen. Die Nebenvalenzen wirken hier, wie bei den rein anorganischen Molekülverbindungen, von Atom zu Atom; mit dem Zinnatom sind jedesmal insgesamt 6 Atome verknüpft; es kommt ihm also die normale Koordinationszahl 6 zu.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den Metallsalzverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Als Beispiel sei das komplexe Doppelsalz

$$PtCl_2,\ KCl,\ C_2H_4$$

gewählt. Es läßt sich zeigen, daß diese Verbindung ganz analog dem Ammoniakadditionsprodukt [1])

$$PtCl_2,\ KCl,\ NH_3 \ \text{oder}\ \begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}{>}Pt\cdot\begin{matrix}ClK\\ NH_3\end{matrix}$$

konstituiert ist, von dem sie sich einfach durch Ersatz des Ammoniakmoleküls durch ein Aethylenmolekül ableitet. Ferner läßt sich zeigen, daß in dieser Verbindung die chemische Affinität des Aethylenmoleküls von seinen ungesättigten Kohlenstoffatomen, entweder von einem oder von beiden, ausstrahlt.

---

[1]) Siehe S. 9.

Wir kommen daher für das Aethylenprodukt, indem wir die Bindung von C_2H_4 an Pt durch eine Punktreihe ausdrücken, zu der Formel:

$$\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!>\!Pt\!\begin{matrix}\diagup ClK \\ \cdot C_2H_4\end{matrix};$$

sie entspricht ganz der Formel des ammoniakhaltigen Doppelchlorids.

Eine weitere uns hier interessierende Kohlenwasserstoffverbindung ist die folgende:

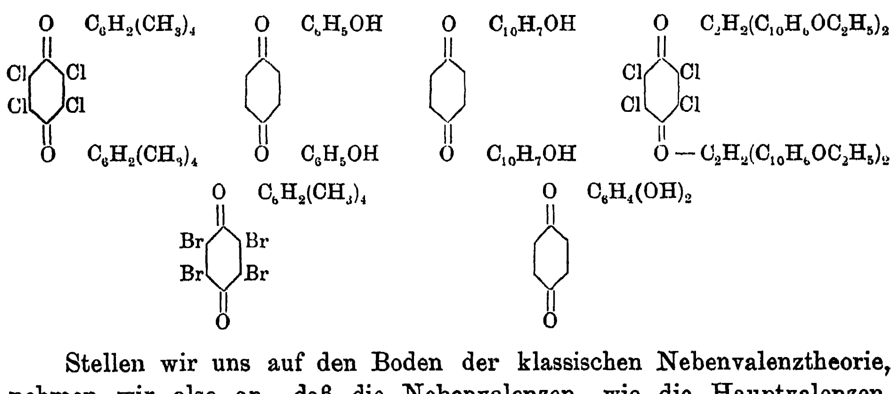
$$NiCy_2,\ NH_3,\ C_6H_6.$$

K. A. Hofmann und F. Küspert[1]) schreiben ihr mit Recht die Formel I zu, in Analogie zu dem Doppelzyanid II:

$$\text{I}\ \begin{matrix}Cy \\ Cy\end{matrix}\!>\!Ni\cdot\begin{matrix}NH_3 \\ C_6H_6\end{matrix} \qquad \text{II}\ \begin{matrix}Cy \\ Cy\end{matrix}\!>\!Ni.\begin{matrix}CyK \\ \cdot CyK\end{matrix}$$

Es ist also in der Hofmann-Küspert'schen Verbindung das Benzolmolekül direkt an das Nickelatom gebunden, wobei wiederum die ungesättigten Kohlenstoffatome die notwendige Bindungsaffinität hergeben.

Bei der Besprechung der Chinhydrone werden wir sehen, daß in diesen tieffarbigen Molekülverbindungen, die sich aus einem Chinon und einer aromatischen Verbindung aufbauen, die Karbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente nebenvalenzartig an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Trotzdem nun die Zahl der ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente sich von Chinhydron zu Chinhydron sehr stark ändert, sind die Chinhydrone ganz allgemein so zusammengesetzt, daß auf 1 chinoides Molekül 1 oder 2 benzoide kommen, wie folgende Beispiele zeigen:



Stellen wir uns auf den Boden der klassischen Nebenvalenztheorie, nehmen wir also an, daß die Nebenvalenzen, wie die Hauptvalenzen, monoatomare Kräfte sind, so kommen wir auf Grund der angeführten

[1]) K. A. Hofmann u. F. Kuspert, Z. a. Ch. 15, 204 (1897); K. A. Hofmann u. H. Arnoldi, B. 39, 339 (1906); nach Hofmann kommt das anzulagernde Molekül als Ganzes anziehend und raumerfüllend zur Anlagerung.

Tatsachen unbedingt zu dem Schluß [1]), daß von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten im allgemeinen eine und nur eine Nebenvalenz ausgeht, die von einer Nebenvalenz des Metallatoms resp. Sauerstoffatoms abgesättigt wird. Dieses Resultat ist aber um so bemerkenswerter, als wir im Aethylenmolekül 2, im Benzolmolekül 6, im Naphtalinmolekül 10 und im Naphtostilbenmolekül sogar 22 ungesättigte Kohlenstoffatome haben, die für die Bindung Metall-Kohlenstoff resp. Sauerstoff-Kohlenstoff in Betracht kommen.

Um die hier auftauchenden Schwierigkeiten, die uns bei zahllosen organischen Molekülverbindungen begegnen, überwinden zu können, liegt es zunächst nahe anzunehmen, daß sich die Affinität ungesättigter Kohlenwasserstoffe in den Additionsverbindungen auf einem einzigen Kohlenstoffatom konzentriert, und daß von diesem Atom dann die Nebenvalenz ausgeht, die vom Metall- resp. Sauerstoffatom abgesättigt wird. Eine solche Annahme erscheint aber deshalb recht willkürlich, weil gar kein innerer Grund für die Anhäufung der Affinität auf einem einzigen Kohlenstoffatom anzugeben ist.

Wir wollen daher von der Ansicht abgehen, daß die Nebenvalenzen in unseren Kohlenwasserstoffverbindungen von Einzelatom zu Einzelatom wirken, vielmehr annehmen, daß *von der Gesamtheit der ungesättigten Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate ein Affinitätsfeld ausstrahlt, welches von dem Metallatom des Metallsalzes, resp. von den Sauerstoffatomen des Chinons zur Absättigung kommt* [2]).

Mit dieser Auffassung gewinnen wir vor allem auch den Boden zum Verständnis der Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen.

Bei diesen Molekülverbindungen, von denen als Beispiele nur wenige aufgezählt seien:

$C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_5 . NH_2$ — $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_5 . NH_2$
$C_6H_4(NO_2)_2$, $C_{10}H_7 . N(CH_3)_2$ — $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_5 . CH_3$
$C_6H_4(NO_2)_2$, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2$ — $C_6H_3(NO_2)_3$, $(CH_3)_3C_6H_2 . CH{=}CH . C_6H_2(CH_3)_3$,

sind nachgewiesenermaßen die Nitrogruppen der nitroiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden, ohne daß man aber eine bestimmte Nitrogruppe oder ein bestimmtes ungesättigtes Kohlenstoffatom für die gegenseitige Bindung verantwortlich machen könnte. Auch existiert keine Abhängigkeit des Molekularverhältnisses der Komponenten von der Zahl vorhandener Nitrogruppen und der Zahl der ungesättigten Kohlenstoffatome.

---

[1]) Siehe z. B. die Aequivalenz von C_2H_4 und NH_3, von C_6H_6 und CyK, usw.

[2]) Siehe hierzu auch K. A. Hofmann u. Kuspert, l. c., Schlenk, A. **368**, 313 [1908], **368**, 271 [1909]; vor allem aber G. Schroeter, B. **49**, 2697 [1916].

Wahrscheinlich handelt es sich in diesem Falle um die gegenseitige Absättigung mehratomiger Affinitätsfelder

Verallgemeinern wir diese Betrachtungen, so ergibt sich folgendes: Bei der Bildung von Molekülverbindungen haben wir es ganz allgemein mit der gegenseitigen Absättigung von Affinitätsfeldern zu tun; diese können von einer verschieden großen Zahl von Atomen herrühren. Im Grenzfall sind beide Affinitätsfelder einatomig; dann haben wir eine Nebenvalenzabsättigung im klassischen Sinn des Wortes vor uns (Nebenvalenz von Einzelatom zu Einzelatom wirkend). Es sei hier an die Metallammoniaksalze, die Hydrate, die Doppelsalze, die Säure- und Salzverbindungen der Alkohole, Ketone, Aldehyde usw. erinnert. An diese Verbindungen schließen sich die Kohlenwasserstoffverbindungen der Metallsalze und Chinone an, bei denen ein einatomiges Affinitätsfeld durch ein mehratomiges abgesättigt wird. Diese leiten wiederum zu den Verbindungen der Nitrokörper mit Phenolen, Kohlenwasserstoffen und Aminen und zu zahlreichen sonstigen Molekülverbindungen über, bei denen beide Affinitätsfelder mehratomig sind.

Damit haben wir eine einheitliche Auffassung der verschiedenartigsten anorganischen und organischen Molekülverbindungen gewonnen.

Ebenso wie der Nebenvalenzbegriff bedarf auch der *Koordinationsbegriff* einer Erweiterung. Soll der Koordinationsbegriff auch die organischen Molekülverbindungen umfassen, wollen wir also analog konstituierte anorganische und organische Molekülverbindungen einer und derselben Koordinationszahl unterordnen, so müssen wir die Definition der Koordinationszahl folgendermaßen geben:

Wir verstehen unter der Koordinationszahl eines Zentralatoms diejenige Zahl, welche uns angibt, wieviele Atome oder *Atomgruppen* mit diesem Zentralatom insgesamt in direkter Bindung stehen.

Nur bei dieser Fassung des Koordinationsbegriffes erreichen wir es, daß Platin sowohl in dem ammoniakalischen Doppelsalz

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right>\overset{4}{Pt}\begin{matrix}ClK\\NH_3\end{matrix},$$

wie auch in der nahverwandten Aethylenverbindung

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right>\overset{4}{Pt}\begin{matrix}ClK\\C_2H_4\end{matrix}$$

die Koordinationszahl 4 besitzt, daß ferner in den *beiden* Nickelverbindungen

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right>\overset{4}{Ni}\begin{matrix}CyK\\CyK\end{matrix} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right>\overset{4}{Ni}\begin{matrix}\cdot NH_3\\ \cdot C_6H_6\end{matrix}$$

Nickel koordinativ vierwertig wirkt.

Berücksichtigen wir die sterische Bedeutung der Koordinationszahl, so können wir auch sagen: Die einzelnen Koordinationsstellen eines Zentralatoms können durch Atome oder Atomgruppen besetzt sein.

Es drängt sich jetzt die nahe liegende Frage auf, ob nicht auch die Zentren der Molekülverbindungen statt aus Einzelatomen aus Atomgruppen bestehen können. Das ist in der Tat möglich, doch ist der Begriff der Koordinationszahl von Atomgruppen nicht auf diesem Wege gewonnen worden. Zu ihm hat die chemische Deutung der mit Hilfe der Röntgenstrahlen aufgeklärten Kristallstrukturen geführt [1]). Bei den Kristallen, die wir chemisch als extrem hochmolekulare Molekülverbindungen, die den Gesetzen der Koordinationslehre folgen, auffassen müssen, spielen Zentren aus Atomgruppen eine ganz erhebliche Rolle. So ist z. B. der Kalkspat so aufgebaut, daß jedes Ca-Atom von sechs CO_3-Gruppen, jede CO_3-Gruppe von sechs Ca-Atomen umgeben ist; beim Eisenkies (FeS_2) haben wir als Koordinationszentren Fe und S_2, beim Chlorammonium NH_4 und Cl anzunehmen.

Daß auch bei den gewöhnlichen Molekülverbindungen Atomgruppen die Rolle von Koordinationszentren übernehmen können, zeigen z. B. die Thioharnstoffverbindungen der Ammoniumsalze

$$[NR_4]X, \ n\ CS(NH_2)_2,$$

in denen höchst wahrscheinlich die Ammoniumradikale $[NR_4]$ n Thioharnstoffmoleküle um sich gruppieren, oder etwa die Metallkomplexsäuren der Formeln

$$[(PO_6)(MoO_3)_{12}]H_7 \quad [(SiO_6)(MoO_3)_{12}]H_8 \quad [(BO_6)(MoO_3)_{12}]H_9 \ \text{usw.},$$

deren Zentren aus den selbst wieder koordinativ regelmäßig aufgebauten Atomkomplexen PO_6, SiO_6 und BO_6 bestehen.

---

[1]) P. Pfeiffer, Z. a Ch 92, 376 [1915]; 97, 161 [1916]; P. Niggli, Z. a. Ch. 94, 207 [1916], vgl. auch W Nernst, Mathemat Vorlesungen a. d Universitat Göttingen VI [1913], 63.

II. Anorganisch-organische Molekülverbindungen.

In diesem Teil des Buches sollen alle diejenigen Verbindungen höherer Ordnung besprochen werden, die außer einer organischen eine anorganische Komponente enthalten. Die anorganische Komponente besteht fast immer aus einer Säure oder einem Salz; die freien Elemente, wie Schwefel, Chlor, Brom, Jod usw. beteiligen sich nur selten am Aufbau organischer Molekülverbindungen. Als organische Komponente haben wir die verschiedenartigsten Substanzen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aether, Aldehyde, Ketone, Säuren, Amine, Phosphine und andere mehr. Zwei große Gruppen hierhergehöriger Verbindungen sollen aber im folgenden nicht besprochen werden, die Säure- und die Salzverbindungen der Amine. Die Säureverbindungen der Amine sind als substituierte Ammoniumsalze zur Genüge bekannt; die Verbindungen der Amine mit Metallsalzen gehören zur großen Gruppe der Metallammoniaksalze, die schon mehrfach eine zweckentsprechende Darstellung gefunden hat. Jedoch werden wir diese, in ihrer Struktur völlig aufgeklärten Substanzen, gelegentlich zur Losung konstitutioneller Fragen heranziehen.

Wir beginnen mit der Besprechung der sehr zahlreichen, ausgezeichnet untersuchten Additionsprodukte sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, also der Additionsprodukte von Alkoholen, Phenolen, Aethern, Aldehyden, Ketonen und Säuren.

1. Additionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen, Abschnitt I.

(Affinitatsabsättigung am Sauerstoff)

Allgemeine Theorie.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete liegen mehrere Jahrzehnte zurück. Schon 1864 beschreibt Nicklès[1]) das Chlorothalliat des Aethers $(C_2H_5)_2O, HTlCl_4$. Bouchardat[2]) stellt im Jahre 1872 die interessanten Sorbitsalze

$$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH \begin{cases} HCl, & 3H_2O \\ HBr, & 3H_2O \\ HJ, & 3H_2O \end{cases},$$

[1]) J. Nicklès, J. **1864**, 252. [2]) G. Bouchardat, A. ch. [4] **27**, 168 [1872]; C. **1872**, 246.

Friedel[1]) im Jahre 1875 das einfache „Oxoniumsalz" $(CH_3)_2O$, HCl dar[2]); Baeyer und E. Fischer[3]) machen uns 1874 mit Salzen des Fluoresceïns und Orzinphtaleïns, Wallach[4]) 1885 mit den gut kristallisierten Borneolsalzen

$2C_{10}H_{17}OH$, HBr $2C_{10}H_{17}OH$, HJ

bekannt, usw.

Im allgemeinen sind aber diese und zahlreiche weitere Verbindungen nur gelegentlich bei der Durchführung rein organischer Arbeiten aufgefunden und daher theoretisch wenig gewürdigt worden.

Für die systematische Durchforschung des großen Gebiets der Molekülverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen waren besonders drei Arbeiten von grundlegender Bedeutung, die kurz nacheinander erschienen und die Richtlinien der späteren Untersuchungen festlegten.

Die erste dieser Arbeiten verdanken wir Collie und Tickle[5]). Diese beiden Autoren zeigten 1899, daß sich mit ein und derselben Sauerstoffverbindung, dem Dimethylpyron, die verschiedenartigsten Säuren, wie HCl, HBr, HNO_3, $H_2C_2O_4$, CH_2Cl COOH, H_2PtCl_6 vereinigen lassen. Sie erkannten scharf die Beziehungen der neuen Verbindungen zu den Ammoniumsalzen und gaben eine Erklärung ihrer Konstitution auf rein valenzmäßiger Grundlage.

Auf möglichst breite Basis wurden die Versuche von Collie und Tickle durch Baeyer und Villiger[6]) gestellt. Nach ihren von 1901 ab erschienenen Arbeiten ist der Sauerstoff in allen Formen, in denen er in organischen Verbindungen vorkommt, zur Säureanlagerung befähigt Wesentlich für die Isolierung der „Oxoniumsalze" ist vor allem eine geschickte Auswahl der Säuren; am besten eignen sich „Komplexsäuren", wie $FeCy_6H_4$, $FeCy_6H_3$, $CoCy_6H_3$, $PtCl_6H_2$, $PO_4(MoO_3)_{12}H_7$ usw. Nach anfänglichem Schwanken zwischen einer koordinationschemischen und einer rein valenzmäßigen Auffassung der Oxoniumsalze entschieden sich Baeyer und Villiger in ihrer dritten Abhandlung (1902)[7]), in Uebereinstimmung mit Collie und Tickle, für die valenzmäßige.

Die dritte grundlegende Arbeit auf diesem Gebiet rührt von A. Werner[8]) her (1902), der, sich ganz auf den Boden seiner koordinationstheoretischen Anschauungen stellend, zeigte, daß die Säureverbindungen der sauerstoffhaltigen Substanzen mit den entsprechenden Salzverbindungen nah ver-

---

[1]) Ch. Friedel, Bl. **24**, 160, 241 [1875]; B 8, 642, 777 [1875]; C. **1875**, 421, 500, 593. [2]) Siehe auch das Kampferhydrojodid von A. Fleischer u Kekulé, B **6**, 936 [1873]. [3]) E Fischer, B. **7**, 1213 [1874]; A. Baeyer, A **183**, 27, 68 [1876]. [4]) Wallach, A. **230**, 226 [1885]. [5]) J. N. Collie u. Thomas Tickle, Soc. **75**, 710 [1899]; C **1899**, II, 185, 370. [6]) Adolf Baeyer u. Victor Villiger, B. **34**, 2679, 3612 [1901]. [7]) Adolf Baeyer u. Victor Villiger, B. **35**, 1201 [1902]. [8]) Alfred Werner, A. **322**, 296 [1902].

wandt sind, und in engster konstitutioneller Beziehung zu den rein anorganischen Molekülverbindungen stehen.

So sehen wir denn, wie sich gleich in der ersten Zeit der planmäßigen Untersuchung organischer Molekülverbindungen ein Gegensatz in der theoretischen Deutung der Versuchsresultate bemerkbar macht.

Nach der Collie-Tickle'schen rein valenzmäßigen Auffassung enthalten die Säureadditionsprodukte sauerstoffhaltiger Substanzen, von ihnen Oxoniumsalze genannt, in gleicher Weise vierwertigen Sauerstoff wie die Ammoniumsalze fünfwertigen Stickstoff. Wir haben so die Parallele:

$$H_3\overset{V}{N}<^{H}_{X} \qquad R_2\overset{IV}{O}<^{H}_{X}\,.$$

Ammoniumsalz Oxoniumsalz

Diese Theorie vom vierwertigen Sauerstoff[1]) mußte sich ohne weiteres auf die entsprechenden Metallsalzverbindungen anwenden lassen. In der Tat nahm bald darauf (1902) Kohler[2]) an, daß die Aluminiumchloridverbindung des Aethers $AlCl_3$, $(C_2H_5)_2O$ oxoniumsalzartig konstituiert sei, entsprechend der Formel (Aluminiumchlorid bimolekular aufgefaßt):

$$^{R}_{R}>\overset{IV}{O}<^{Al(Cl_4)Al}_{Cl}\;{}_{Cl}>\overset{IV}{O}<^{R}_{R}\,.$$

Auch Baeyer und Villiger[3]) zogen diese Schlußfolgerung, indem sie der Verbindung von Aether und Methylmagnesiumjodid die Formel

$$(C_2H_5)_2O<^{MgCH_3}_{J}\,,$$

und der Verbindung aus Zinntetrachlorid und Aether[4]) die Formel

$$(C_2H_5)_2O<^{SnCl_3}_{Cl}$$

gaben

Nach der koordinationstheoretischen Ansicht von Werner (1902) kommt die Bildung organischer Salz- und Säureverbindungen, in Analogie mit der Bildung rein anorganischer Molekülverbindungen, so zu stande, daß sich das Sauerstoffatom der organischen Komponente mit einer Nebenvalenz an das Wasserstoff- resp. Metallatom der anorganischen Komponente bindet, gemäß nachstehenden Formeln, die für kompliziertere Fälle sinngemäß zu erweitern sind:

---

[1]) Van 't Hoff hat in seinen „Ansichten über organische Chemie“ schon 1877 darauf hingewiesen, daß Sauerstoff auch vierwertig auftreten kann.

[2]) Elmer P. Kohler, Am. 27, 241 [1902]; C 1902, I, 1291; C. 1900, II, 1261.

[3]) Baeyer u. Villiger, B. 35, 1201 [1902]

[4]) Die Autoren haben versehentlich eine falsche empirische Formel benutzt; das Aetherat enthält in Wirklichkeit auf ein Molekül Zinntetrachlorid zwei Moleküle Aether.

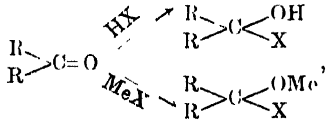
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>\!O \cdot\cdot HX \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>\!O \quad MeX$$
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>\!C{=}O \cdot HX \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!\!>\!C{=}O \cdot\cdot MeX.$$

Nach Werner bleibt also die Hauptvalenzzahl der einzelnen Elemente beim Zusammentritt der Einzelmoleküle zu Molekularkomplexen unverändert.

Der Werner'schen Theorie haben sich in der Folgezeit vor allem A. Hantzsch, K. A. Hofmann und P. Pfeiffer angeschlossen.

Bevor nun gezeigt wird, daß nur die koordinationstheoretische Auffassung eine einheitliche Formulierung der zahlreichen organischen Oxoniumsalze und Metallsalzverbindungen und deren Verknüpfung mit rein anorganischen Molekülverbindungen gestattet, müssen wir die Vorfrage erörtern, inwieweit wir eigentlich berechtigt sind, die Verbindungen der Alkohole und Aether mit einfach gebundenem Sauerstoff und die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit doppelt gebundenem Sauerstoff zu ein und derselben Verbindungsklasse zu rechnen. Ferner bedarf auch die Frage der näheren Prüfung, ob eigentlich die Metallsalz- und die Saureverbindungen organischer Substanzen konstitutionell zusammen gehören.

Die Frage nach der etwaigen Sonderstellung der Molekülverbindungen der Aldehyde und Ketone muß deshalb aufgeworfen werden, weil es sich bei ihnen möglicherweise um die valenzmäßige Absättigung der Karbonyllücke $>C{=}O$ handeln könnte:



ein Umstand, der bei den Aether- und Alkoholverbindungen naturgemäß wegfällt.

Es soll hier nicht bestritten werden, daß in Spezialfallen in der Tat eine Aufhebung der $>C{=}O$ Lücke durch Aufnahme eines Metallsalz- oder Säuremoleküls stattfinden kann, aber es liegt kein Grund vor, der uns zwingt, einen prinzipiellen Gegensatz zwischen den Verbindungen der Aether und Alkohole einerseits und der Ketone und Aldehyde andererseits anzunehmen. Dazu ist die Uebereinstimmung im chemischen Verhalten und in der Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen eine zu große. Die Additionsprodukte der Aldehyde und Ketone zeichnen sich ebenso durch leichte Zersetzlichkeit aus wie die Verbindungen der Alkohole und Aether; durch Wasser findet in allen Fällen weitgehende oder fast vollständige Aufspaltung in die Komponenten statt. Dazu kommt vor allem, daß, wie wir weiter unten sehen werden, die Zusammensetzung

der Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und Aldehyde in zahlreichen Fällen nicht mit den Formeln

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O,\ HX\ =\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}\qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O,\ MeX\ =\ \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OMe\\X\end{matrix}$$

in Uebereinstimmung steht. Wir kennen eine ganze Reihe von Verbindungen, in denen das Molekularverhältnis der Komponenten 1:2 resp. 2:1 oder noch komplizierter ist, so daß wir um die Annahme, daß typische Molekülverbindungen vorliegen, gar nicht herumkommen.

Im einzelnen sei erwähnt, daß Kohler[1]) schon 1902 die weitgehende Analogie zwischen den Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Aether und mit Säurechloriden betont und daher im Gegensatz zu Gustavson[2]) die „Aufrichtung des Sauerstoffs“ in den Säurechloridverbindungen abgelehnt hat. Auch Baeyer und Villiger[3]) sprechen sich in ihrer ersten Mitteilung über Oxoniumsalze gegen die Absättigung der Karbonyllücke aus; für sie ist vor allem die Tatsache maßgebend, daß in zahlreichen Fällen die Molekülverbindungen der Ketone und Aldehyde tieferfarbig als ihre Komponenten sind; diese Farbvertiefung erscheint ihnen aber ganz unerklärlich, wenn durch die Additionsreaktion die chromophore >C=O Gruppe aufgehoben wird[4])

An der übereinstimmenden Konstitution der Metallsalz- und Säureverbindungen sauerstoffhaltiger Substanzen ist kaum je gezweifelt worden Ein direkter Beweis für die Zusammengehörigkeit beider Körperklassen hat sich bei den Verbindungen ungesättigter Ketone erbringen lassen; diese zeichnen sich durch ganz charakteristische Absorptionsspektren aus, so daß sie leicht miteinander verglichen werden können.

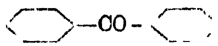
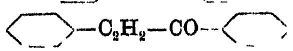
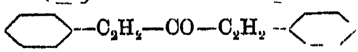
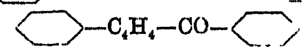
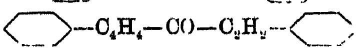
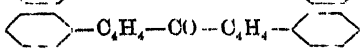
Kurt H Meyer[5]) unterzog die Metallsalz- und Saureverbindungen chinoider Substanzen einer vergleichend spektroskopischen Untersuchung. Er fand, daß sich die Absorptionsspektren der Verbindungen des Fuchsons und Benzaurins mit Zinntetrachlorid einerseits und Schwefelsaure andererseits fast zur Deckung bringen lassen, so daß die gleiche Konstitution der Salz- und Saureverbindungen in diesem Falle wenigstens exakt bewiesen ist.

P. Pfeiffer[6]) und seine Mitarbeiter haben dann später, in guter Uebereinstimmung mit dem Ergebnis der Meyer'schen Arbeit, gezeigt, daß die subjektiven Farben der Verbindungen ungesättigter Ketone mit Zinntetrachlorid weitgehend mit denen entsprechender Schwefelsäure- und Ueberchlorsäureverbindungen übereinstimmen und, wie die nachstehende Tabelle zeigt, auch den gleichen Farbgesetzen wie letztere folgen:

---

[1]) Elmer P. Kohler, Am 27, 241 [1902], C. 1902, I, 1292. [2]) G. Gustavson, J. pr. [2] 37, 109 [1888]; siehe auch H. Kronberg, J. pr. [2] 61, 494 [1900]. [3]) Baeyer u. Villiger, B. 34, 2679 [1901]. [4]) Siehe hierzu aber die Auffassung von Gomberg, A. 376, 183 [1910], und die Arbeit von F. Straus, A. 415, 232 [1918] [5]) Kurt H. Meyer, B. 41, 2568 [1908] [6]) P. Pfeiffer, A. 412, 280 [1917].

0 01 g Subst., 2 ccm Eisessig, $^1/_2$ ccm konz. H_2SO_4 bzw. $^1/_2$ ccm 70 %ige Ueberchlorsäure.

	$SnCl_4$-Verbg. pulv.	$HClO_4$-haltige Lösung	H_2SO_4-haltige Lösung
	farblos	farblos	farblos
	gelb	grüngelb	grüngelb
	orangegelb	orangest. gelb	orangegelb
	orangefarben	gelborange	gelborange
	rotorange	satt blutrot	satt blutrot
	schwarz	undurchsichtig violettstichig rot	undurchsichtig violettstichig rot

Indem wir jetzt dazu übergehen, die Frage zu erörtern, ob eine valenzmäßige oder eine koordinationstheoretische Schreibweise der Salz- und Säureverbindungen vorzuziehen ist, wollen wir zunächst eine Reihe von Tatsachen über die empirische Zusammensetzung dieser Stoffe kennen lernen; wir werden sehen, daß sie sich mit der Collie-Tickle'schen Theorie vom vierwertigen Sauerstoff nicht in Uebereinstimmung bringen lassen.

Nach den Collie-Tickle'schen Formeln der Oxoniumsalze

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix}\qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix}\qquad \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!=\!O\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix}\qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!=\!O\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix}$$

sollte bei diesen Verbindungen auf ein Molekul Alkohol, Aether, Aldehyd oder Keton im allgemeinen ein Aequivalent einer Säure kommen Das ist aber bei zahlreichen Salzen nicht der Fall. So kennen wir eine ganze Reihe von Oxoniumsalzen, die auf ein Sauerstoffatom mehr als ein Aequivalent Säure enthalten. Es sind sogar Verbindungen mit fünf und sechs Säuremolekülen isoliert worden:

$CH_3 . CH_2 . CH_2OH,\ 2HBr$ [1] $(CH_3)_2O,\ 5HCl$ [1] $(m\text{-})C_6H_4(OH)_2,\ 3$ oder $4HCl$ [2]
$CH_3 . CH_2\ CH_2OH,\ 2HJ$ [1] $(C_2H_5)_2O,\ 5HCl$ [1] $(m\text{-})C_6H_4(OH)_2,\ 4HBr$ [2]
$CH_3 . CH_2\ CH_2OH,\ 5HCl$ [1]

$CH_3 . CO . CH_3,\ 2HF$ [3] $C_6H_5 . C_2H_2\ CO\ C_2H_2 . C_6H_5 \left\{\begin{matrix}2HCl\ ^{5)}\\2HBr\end{matrix}\right.$

$CH_3\ CO . CH_3,\ 2C_8H_{14}(COOH)_2$ [4]

$C_6H_5\ C_4H_4\ CO . C_4H_4 . C_6H_5 \left\{\begin{matrix}2HCl\ ^{6)}\\2CCl_3 . COOH\ ^{7)}\\2CHCl_2\ COOH\ ^{7)}\\6CH_2Cl\ COOH\ ^{7)}\end{matrix}\right.$

[1]) Archibald u Mc. Intosh, Soc. **85**, 919 [1904]; C. **1904**, II, 300, 585.
[2]) O. Maass u. Mc. Intosh, Am. Soc. **33**, 70 [1911], C. **1911**, I, 648.
[3]) Fr. Landolph, Bl. **40**, 302 [1883]; C. **1883**, 294.
[4]) W. J. Pope, Z. Kr. **28**, 128 [1897]; Chem. N. **74**, 288 [1896]; C. **1897**, I, 104.
[5]) J. Thiele u. Straus, B. **36**, 2375 [1903]; Vorländer u. Mumme, B. **36**, 1473; Straus, B. **37**, 3277 [1904]. [6]) Vorländer u. Mumme, l. c.
[7]) Stobbe u. Haertel, A. **370**, 99 [1909].

Dimethylpyron $\begin{cases} 4\,HBr\,^{1)} \\ 4\,HJ\,^{1)} \end{cases}$.

Mit der Annahme von vierwertigem Sauerstoff kommt man in diesen Fällen nicht aus. In der Tat teilt Mc Intosh, der zahlreiche „anomale“ Salze dargestellt hat, dem Sauerstoff sechs und noch mehr Valenzen zu. Dadurch verliert aber die Oxoniumsalztheorie von Collie und Tickle sehr an Durchsichtigkeit. Noch schwieriger ist mit dieser Theorie die Tatsache zu vereinigen, daß viele Säure- und Salzverbindungen bekannt sind, die, gerade umgekehrt, mehr sauerstoffhaltige Moleküle enthalten als theoretisch zulässig ist. Einige Verbindungen dieser Art sind hier zusammengestellt:

Säureverbindungen

$10\,C_2H_5OH,\ H_4FeCy_6$[2])

$2\,\begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ (CH_3)_2CH\end{matrix}\!>\!CHOH \begin{cases} HCl\,^{3)} \\ HBr \\ HJ \end{cases}$

$2\,\begin{matrix}C_2H_5 \\ (CH_3)_3C\end{matrix}\!>\!CHOH \begin{cases} HCl\,^{3)} \\ HBr \\ HJ \end{cases}$

2 Borneol $\begin{cases} HBr\,^{4)} \\ HJ \end{cases}$

2 Cineol, HJ_3[5])

$2\,(C_2H_5)_2O,\ HJ$[6])

$2\,CH_3O$——CHO, $HClO_4$[7])

$2\,(CH_3)_2CO,\ HJ$[8])

$2\,(CH_3)_2CO,\ Cl\,.\,SO_2OH$[9])

2 Kampfer, HNO_3[10])

2 Phenanthrenchinon, $HClO_4$[11])

2 Pyron, $HAuCl_4$[12])

3 Pyron, $HAuCl_4$[12])

3 Pyron, $H_2C_2O_4$[12])

4 Pyron, H_2PtCl_6[13])

2 Dimethylchromon, HCl, $2\,H_2O$[14])

2 Dimethylchromon, $HAuCl_4$, H_2O[14])

2 Dimethylpyron, HBr_3[15])

2 Dimethylpyron, CBr_3 COOH[16])

2 Tetramethylpyron, HJ_3[17])

Salzverbindungen

$3\,CH_3OH,\ LiBr$[18])

$4\,C_2H_5OH,\ LiJ$[19])

$4\,CH_3OH,\ CaCl_2$[20])

$2\,(C_2H_5)_2O,\ MgRJ$[23])

$3\,(C_2H_5)_2O,\ HgBr_2$[24])

$6\,CH_3OH,\ MgBr_2$[21])

$6\,C_2H_5OH,\ MgBr_2$[21])

$6\,C_3H_7OH, MgBr_2$[21])

$2\,C_2H_4(OH)_2,\ CuSO_4,\ 2\,H_2O$[25])

$3\,C_2H_4(OH)_2,\ CoSO_4,\ H_2O$[25])

$3\,C_3H_5(OH)_3,\ NiSO_4,\ H_2O$[25])

$3\,C_3H_5(OH)_3,\ ZnSO_4,\ H_2O$[25])

$6\,CH_3OH,\ MgJ_2$[21])

$6\,C_2H_5OH,\ MgJ_2$[21])

$4\,(CH_3)_3COH,\ MgJ_2$[22])

$3\,(CH_3)_2CO,\ CaCl_2$[26])

$3\,C_6H_5CHO,\ MgBr_2$[27])

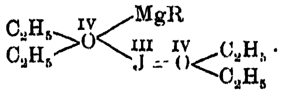
$6\,(CH_3)_2CO,\ MgJ_2$[27])

$6\,C_6H_5\,.\,CHO,\ MgJ_2$[27]) usw

---

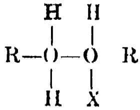
[1]) Mc. Intosh, Am Soc 32, 542 [1910], C **1910**, I, 1724. [2]) Mc. Intosh, Am Soc. **30**, 1097 [1908], C. **1908**, II, 937 [3]) Faworski, J pr [2] 88, 480 [1913] [4]) Wallach, A **230**, 229 [1885] [5]) Fromm u Fluck, A **405**, 179 [1914] [6]) Messinger u Engels, B **21**, 327 [1888]. [7]) K. A Hofmann, R. Roth, K Hobold u. A. Metzler, B **43**, 2624 [1910]. [8]) Archibald u. Mc. Intosh, Soc. **85**, 919 [1904], C **1904**, II, 300, 585 [9]) Mc. Intosh, Am. Soc **27**, 1013 [1905]; C. **1905**, II, 960 [10]) Schukow u Kassatkin, C. **1909**, I, 1760 [11]) K A. Hofmann, A. Metzler u H. Lecher, B **43**, 178 [1910]. [12]) Willstätter u Pummerer, B **37**, 3740 [1904] [13]) Werner, A **322**, 296 [1902] [14]) Simonis u Elias, B 48, 1499 [1915]. [15]) Hantzsch u Denstorff, A. **349**, 1 [1906]. [16]) Plotnikow, C. **1908**, I, 2042 [17]) Collie u Steele, Soc. **77**, 1116 [1900], C. **1900**, II, 767. [18]) u [19]) Turner u. Bissett, Soc **105**, 1777 [1914], C. **1914**, II, 1139. [20]) Menschutkin, C **1906**, **II**, 1715. [21]) Menschutkin, C. **1906**, I, 334, 335 [22]) Menschutkin, C. **1906**, I, 1869. [23]) Tschelinzew, C. **1906**, **II**, 1483. [24]) Nicklès, J. **1864**, 252. [25]) Grün u Bockisch, B. **41**, **3465** [1908]. [26]) W Jacobs, C. **1915**, I, 1255. [27]) Menschutkin, C. **1906**, **II**, 1838.

Nur dadurch, daß wir die Collie-Tickle'sche Theorie durch besondere Hilfshypothesen, die mit ihr in keinem inneren Zusammenhang stehen, erweitern, können wir alle diese Molekularadditionen rein valenzmäßig formulieren. So macht Tschelinzew (1906)[1]) für seine Verbindungen $MgRJ, 2(C_2H_5)_2O$ die Annahme, daß außer dem Sauerstoffatom auch noch dem Jodatom eine erhöhte Valenz zukommt:



Die beiden Aethermoleküle sind also nach ihm ganz verschiedenartig gebunden; ein Beweis hierfür läßt sich nicht erbringen.

Einen anderen, ebensowenig befriedigenden Ausweg versucht Faworski[2]) (1913). Er bindet in seinen Oxoniumsalzen $2ROH, HX$ die Alkoholmoleküle direkt aneinander und erhält so Kettenformeln folgender Art:



Ganz unübersichtlich werden solche Schreibweisen, wenn wir versuchen, mit ihrer Hilfe Verbindungen wie

$MgJ_2, 6CH_3OH$ $\quad$ $MgJ_2, 6C_6H_5CHO$ $\quad$ $ZnSO_4, 3C_3H_5(OH)_3$ usw.

zu formulieren. Auch deuten die von Tschelinzew gefundenen thermischen Daten

$$n\text{-}C_3H_7MgJ + (C_2H_5)_2O = n\text{-}C_3H_7MgJ, (C_2H_5)_2O + 6.63 \text{ Cal}$$
$$n\text{-}C_3H_7MgJ, (C_2H_5)_2O + (C_2H_5)_2O = n\text{-}C_3H_7MgJ, 2(C_2H_5)_2O + 5.66 \text{ Cal.}$$

nicht auf eine wesentlich verschiedenartige Bindung der beiden Aethermoleküle in dem Diätherat des Propylmagnesiumjodids hin.

Prinzipiell ist es natürlich immer möglich, unter Annahme genügend hoher Wertigkeiten, für noch so kompliziert zusammengesetzte Metallsalz- und Säureverbindungen Valenzformeln zu entwerfen; für die Systematik der Molekülverbindungen ist dadurch aber nichts gewonnen. K. A. Hofmann[3]), der Perchlorate der Formel $2A, HClO_4$ auffand, hat sich ganz richtig dahin ausgesprochen, daß solche Verbindungen gegen die Formulierung der Oxoniumsalze im Sinne der reinen Valenzlehre sprechen. Die beste Erklärung für die Oxoniumsalze bietet nach ihm die Koordinationslehre.

Daß diese Stellungnahme K. A. Hofmanns berechtigt ist, zeigen die folgenden Entwicklungen.

---

[1]) Tschelinzew, C. **1906**, II, 1483. [2]) Faworski, J. pr. [2] 88, 480 [1913].
[3]) K. A. Hofmann, A. Metzler u. H. Lecher, B. **43**, 178 [1910]; mit R. Roth, K. Höbold u. A. Metzler, ebenda 2624.

Ein Vorzug der koordinationstheoretischen Formeln vor den rein valenzmäßigen liegt meines Erachtens schon darin, daß in ihnen die Komponenten einfach durch gegenseitige Affinitätsabsattigung aneinander gelagert sind, ohne daß es zur Trennung vorher verbundener Atome kommt. Atomtrennungen und Umlagerungen sollte man bei der Bildung chemischer Verbindungen nur dann annehmen, wenn es unbedingt erforderlich ist, sonst kommt man leicht zu unfruchtbaren Spekulationen und untergräbt die Grundlagen aller Konstitutionsbestimmungen.

Von besonderer Wichtigkeit ist zudem die Tatsache, daß die vielfachen Beziehungen der organischen Oxoniumsalze und der ihnen verwandten Substanzen zu den **anorganischen** Molekülverbindungen nur durch die Koordinationsformeln klar zum Ausdruck kommen, wobei gleichzeitig die Frage nach der Natur der anomal zusammengesetzten Säure- und Salzverbindungen ihre Lösung findet.

Die einfachsten **anorganischen** Oxoniumsalze sind die Säurehydrate:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}O \cdots HX;$$

von ihnen leiten sich die Säureverbindungen der Alkohole und Aether, ROH, HX und R_2O, HX, durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Alkylreste ab:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}{>}O \quad HX \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}O \quad HX.$$

Tauschen wir in den Saurehydraten vom Typus H_2O HX ein Wasserstoffatom des Wassermoleküls durch ein Metallatom aus, so kommen wir zu den Saureverbindungen der Metallhydroxyde, die nach den Untersuchungen von P. Pfeiffer[1]) identisch mit den Metallsalzhydraten sind und durch Wasserabspaltung mehr oder weniger leicht in die Verbindungen MeX mit direkter Bindung zwischen Metall und negativem Rest übergehen:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{Me}{H}{>}O \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{Me}{H}{>}O \quad HX = (MeOH_2)X \rightarrow MeX + H_2O.$$

Die nahe Verwandtschaft zwischen diesen Metallsalzhydraten und den entsprechend konstituierten Saureverbindungen der Alkohole kommt besonders schon darin zum Ausdruck, daß ebenso wie aus den Hydraten auch aus letzteren vielfach Wasser abgespalten werden kann, wobei die Alkylverbindungen RX, die Substitutionsprodukte der Alkohole ROH, entstehen:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}{>}O \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}{>}O \quad HX \rightarrow R-X + H_2O$$

Eine für uns besonders wichtige Klasse anorganischer Oxoniumsalze hat A Werner[2]) aufgefunden. Es existieren nach ihm Säureverbin-

[1]) P Pfeiffer, B **39**, 1864 [1906]; **40**, 3126, 3823 [1907]

[2]) A. Werner, B. **40**, 4122 [1907].

dungen von Metallhydroxyden, die mehr als ein Molekül Metallhydroxyd auf ein Molekül Säure enthalten; ihnen kommt die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} {Me \atop H}\!>\!O \\ {Me \atop H}\!>\!O \end{matrix} \cdot HX$$

zu, indem das Wasserstoffatom des Säuremoleküls, entsprechend dem Verhalten der meisten Metallatome, mehr als eine Nebenvalenz betätigen kann.

Hiermit haben wir aber den Schlüssel für die Formulierung aller derjenigen anomalen Säureverbindungen der Alkohole, Aether, Aldehyde und Ketone gewonnen, die nach den allgemeinen Formeln

$$n\,ROH,\ HX \qquad n\,R_2O,\ HX \qquad n\,R\ CHO,\ HX \qquad n\,R_2CO,\ HX$$

zusammengesetzt sind. Wir werden ihnen die Konstitutionsformeln

$$\left({R \atop H}\!>\!O\ \right)_n HX \quad \left({R \atop R}\!>\!O\cdot\ \right)_n HX \quad (R\ CH=O\ )_n HX \quad (R_2C=O\cdots)_n HX$$

zuerteilen und sie so den anomalen *anorganischen* Oxoniumsalzen an die Seite stellen.

Eine zweite Klasse anorganischer Molekülverbindungen, mit denen unsere Oxoniumsalze in naher Beziehung stehen, bilden die *Ammoniumsalze*. Auf die weitgehende Analogie zwischen Oxonium- und Ammoniumsalzen haben schon *Collie* und *Tickle*[1]) hingewiesen. Indem sie sich auf die damals noch allgemein übliche rein valenzmäßige Auffassung der Ammoniumsalze stützten, kamen sie zu der Annahme von vierwertigem Sauerstoff in den Oxoniumsalzen. Daß auch die Koordinationslehre die Beziehungen zwischen Oxonium- und Ammoniumsalzen klar wiedergibt, zeigen die folgenden Formeln:

$$H_3N\ \ HX \qquad R_2O\ \ HX\,.$$

Die Koordinationslehre vermag aber, über die klassische Valenzlehre hinaus, auch die *anomalen* Ammoniumsalze $n\,NH_3$, HX, die nahen Verwandten der anomalen Oxoniumsalze $n\,ROH$, HX, glatt zu formulieren (siehe den theoretischen Teil, Seite 10) und so das Band zwischen beiden Verbindungsreihen noch enger zu knüpfen:

$$\left({R \atop H}\!>\!O\ \right)_n HX \qquad (H_3N\ \ )_n HX.$$

Außer den Oxoniumsalzen mit überschüssiger organischer Komponente existieren, wie wir oben sahen, auch Oxoniumsalze mit überschüssigen Säuremolekülen. Die einfachsten Salze dieser Art A, 2HX, deren Analoga in der Ammoniumsalzreihe besonders durch *Kaufler* u. *Kunz*[2]) bekannt geworden sind, besitzen nach der Koordinationslehre die Formel:

$$A\text{---}HX\ \ HX,$$

---

[1]) Collie u. Tickle, P. Ch. S. 15, 148; Soc. 75, 710 [1899]; C. 1899, II, 185, 370. [2]) Kaufler u. Kunz, B. 42, 385, 2482 [1909].

indem das Wasserstoffatom des zweiten Säuremoleküls nebenvalenzartig an den negativen Rest des ersten Säuremoleküls gebunden ist[1]).

Straus[2]) konnte diese Ansicht, in einem Spezialfall wenigstens, in sehr eleganter Weise stützen.

Dibenzalazeton $(C_6H_5 \cdot CH{=}CH)_2CO$ gibt ein gelbes Monohydrochlorid und ein rotes Dihydrochlorid. In dem roten Dihydrochlorid kann man ein und nur ein HCl-Molekül durch ein Salzmolekül, etwa $HgCl_2$ oder $FeCl_3$, ersetzen, indem so Verbindungen der Formeln

$$(C_6H_5 . CH = CH)_2CO,HCl,HgCl_2 \qquad (C_6H_5 . CH = CH)_2CO,\ HCl,\ FeCl_3$$

entstehen. Diese Verbindungen sind aber als Oxoniumsalze von Halogenometallsäuren zu betrachten und daher folgendermaßen zu formulieren:

$$(C_6H_5 . CH = CH)_2C = O \quad HCl . HgCl_2 \qquad (C_6H_5 . CH = CH)_2C = O \quad HCl . FeCl_3,$$

so daß wir für das Dihydrochlorid, aus dem diese Metallsalzverbindungen ja durch Ersatz von HCl durch $HgCl_2$ resp. $FeCl_3$ entstehen, zu der Formel

$$(C_6H_5 \; CH = CH)_2C = O \quad HCl . HCl$$

kommen. Die nahe Verwandtschaft des Dihydrochlorids zum Chloromerkuriat kommt auch sehr schön darin zum Ausdruck, daß beide Verbindungen relativ tieffarbig sind, sich also aus dem gelben Monohydrochlorid unter ausgesprochener Farbvertiefung bilden:

$$\underset{\text{gelb}}{(C_6H_5 \; CH = CH)_2C = O} \quad HCl \begin{cases} \nearrow (C_6H_5 \; CH = CH)_2C = O \quad HCl . HCl \quad \text{rot} \\ \searrow (C_6H_5 . CH = CH)_2C = O \quad HCl . HgCl_2 \quad \text{orange.} \end{cases}$$

Sehr einfache Beziehungen ergeben sich nach der Koordinationslehre zwischen organischen und anorganischen Metallsalzverbindungen.

Es sollen hier nur einige charakteristische Beispiele herausgegriffen werden.

Die wichtigsten Hydrate der Magnesiumsalze haben bekanntlich die Formel

$$[\overset{6}{Mg}(OH_2)_6]X_2 .$$

Magnesium ist also in diesen Verbindungen koordinativ sechswertig; die sechs Wassermoleküle sind direkt an das Magnesiumatom gebunden, hüllen es förmlich ein; die negativen Reste befinden sich in zweiter Sphare.

Diesen Hydraten entsprechen nun in ihrer Zusammensetzung vollständig die von Menschutkin[3]) untersuchten Alkoholverbindungen:

$$MgJ_2,\ 6\,CH_3OH \qquad MgJ_2,\ 6\,C_2H_5OH$$
$$MgBr_2,\ 6\,CH_3OH \qquad MgBr_2,\ 6\,C_2H_5OH$$
$$MgBr_2,\ 6\,C_3H_7OH,$$

---

[1]) Für die komplizierter zusammengesetzten sauren Oxoniumsalze sind diese Formeln sinngemäß zu erweitern.

[2]) F. Straus, B 37, 3277 [1904].

[3]) B. Menschutkin, C. **1906**, I, 334, 335; Z. a. Ch **52**, 9 [1907].

so daß diesen die koordinative Einlagerungsformel

$$\left[\overset{6}{\mathrm{Mg}}\left(\mathrm{O}{<}{}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{R}}\right)_6\right]\mathrm{X}_2$$

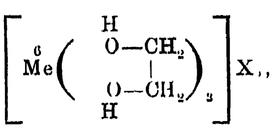
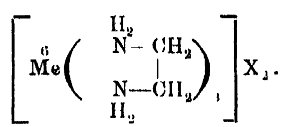
gegeben werden muß.

Der Zusammenhang zwischen Metallsalzhydraten und Metallsalzalkoholaten ergibt sich auch sehr schön aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der von Adolf Grün[1]) und seinen Mitarbeitern eingehend studierten Glykolverbindungen der Metallsalze.

Die Grün'schen Salze, von denen hier einige angeführt seien:

$CoCl_2$, $3\,C_2H_4(OH)_2$	$CoCl_2$, $3\,C_2H_4(OH)_2$, H_2O	$CoCl_2$, $3\,C_3H_6(OH)_2$ [2])
$CoBr_2$, $3\,C_2H_4(OH)_2$	$CoSO_4$, $3\,C_2H_4(OH)_2$, H_2O	$Co(NO_3)_2$, $3\,C_3H_6(OH)_2$
$Co(NO_3)_2$, $3\,C_2H_4(OH)_2$	$NiSO_4$, $3\,C_2H_4(OH)_2$, H_2O	
$Ni(NO_3)_2$, $3\,C_2H_4(OH)_2$		

enthalten in ihrer Mehrzahl auf ein Molekül Metallsalz drei Moleküle eines Glykols. Setzen wir nun die Glykolmoleküle, da sie 2 Hydroxylgruppen enthalten, gleichwertig zwei Molekulen H_2O, so kommen auch die Triglykolmetallsalze in nahe Beziehung zu den Metallsalzhexahydraten $[Me(\ldots OH_2)_6]X_2$. Wir erhalten dann nämlich für die Verbindungen MeX_2, $3\,C_2H_4(OH)_2$, in denen die beiden negativen Reste X Ionencharakter haben und die Glykolmoleküle fest mit dem Metallatom verbunden sind, die Konstitutionsformel I, welche sehr an die Formel II der äthylendiaminhaltigen Metallsalze erinnert:

I  II 

Eine rein valenzmäßige Auffassung der Grun'schen Salze erscheint ganz ausgeschlossen; es mußten die Beziehungen dieser Verbindungen zu den Hydraten und den Metallammoniaksalzen, also zu Korperklassen, deren Konstitution eindeutig feststeht, einfach ignoriert werden.

Während sich so die Menschutkin'schen und Grün'schen Salze als charakteristische „Einlagerungsverbindungen" erweisen, müssen wir nach P. Pfeiffer[3]) zahlreiche Vereinigungen von Aethern, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen mit Zinntetrachlorid zu den „reinen Anlagerungsverbindungen" rechnen.

Wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

$SnCl_4$, $2\,CH_3OH$	$SnCl_4$, $2\,(CH_3)_2CO$
$SnCl_4$, $2\,C_2H_5OH$	$SnCl_4$, $2\,(C_6H_5)_2CO$

---

[1]) Grun u. Bockisch, B. **41**, 3465 [1908]; Grün u. Boedecker, B. **43**, 1051 [1910].

[2]) $C_3H_6(OH)_2$ = Propylenglykol.

[3]) P. Pfeiffer, A. **376**, 285 [1910]; **383**, 92 [1911]; **412**, 253 [1916].

$SnCl_4, 2(C_2H_5)_2O$ $\qquad$ $SnCl_4, 2C_6H_5 \cdot CHO$
$SnCl_4, 2(C_6H_5 \cdot CH=CH)_2CO$ usw,

enthalten diese Additionsprodukte ganz allgemein auf ein Molekül Zinntetrachlorid zwei Moleküle der Sauerstoffverbindung; Substanzen mit den molekularen Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 4 lassen sich nicht darstellen. Diese Tatsache erinnert daran, daß auch bei den Pyridinverbindungen des Zinnchlorids und seiner Alkyl- und Arylsubstitutionsprodukte, sowie bei den entsprechenden Zinndoppelsalzen auf ein Molekül Zinnhalogenid immer zwei Moleküle des Addenden kommen. Da sich nun zeigen läßt (siehe das Kapitel „Additionsprodukte organischer Zinnverbindungen"), daß den Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide und den Zinndoppelsalzen die Konstitutionsformeln

$$A_4\overset{6}{Sn}\begin{matrix}Py\\Py\end{matrix} \qquad A_4\overset{6}{Sn}\begin{matrix}ClMe\\ClMe\end{matrix}$$

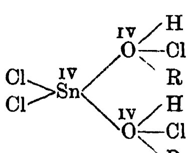
zukommen (Koordinationszahl des Zinns = 6), so liegt es nahe, den Aether-, Alkohol-, Aldehyd- und Ketonverbindungen des Zinnchlorids die entsprechenden Anlagerungsformeln:

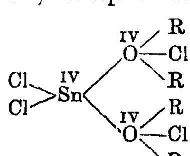
$$Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{<}\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right)_2 \quad Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{<}\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right)_2 \quad Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{=}C{<}\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right)_2 \quad Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{=}C{<}\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right)_2$$

zuzuerteilen.

Daß vom Zinntetrachlorid immer nur zwei Moleküle der sauerstoffhaltigen Komponente aufgenommen werden, und nie mehr, findet dann seine einfache Erklärung in der Tatsache, daß Zinn koordinativ sechswertig ist und, im Gegensatz zum Magnesium, Zink, Kobalt, Chrom usw. keine Tendenz zur Bildung von Einlagerungsverbindungen hat. Selbst die Hydrate des Zinnchlorids gehören zu den reinen Anlagerungsverbindungen [1].

Würden wir die Aether-, Alkohol-, Aldehyd- und Ketonverbindungen des Zinnchlorids rein valenzmäßig auffassen, entsprechend den Formeln





usw,

so würden ihre Beziehungen zu den Pyridinverbindungen und den Doppelsalzen ganz verwischt; auch wäre dann nicht einzusehen, warum es nicht gelingen will, Verbindungen der Zusammensetzung $Sn(ACl)_4$ herzustellen.

Wir kommen also zu dem Resultat, daß wir der Systematik der Metallsalz- und Säureverbindungen sauerstoffhaltiger organischer Substanzen bei dem heutigen Stande der Forschung die Koordinationslehre

[1]) P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 235 [1914].

zugrunde legen müssen. Wir erhalten so für die Mehrzahl der bisher dargestellten Verbindungen recht einfache Formulierungen, aus denen sich interessante Beziehungen zwischen den verschiedenartigsten organischen und anorganischen Molekülverbindungen ableiten lassen.

2. Additionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen, Abschnitt II.

(Affinitätsabsättigung am Sauerstoff.)

Verbindungen der Alkohole, Phenole und Aether.

a) Verbindungen der Alkohole und Phenole.

Besonders einfach zusammengesetzte Oxoniumsalze der Alkohole sind durch die Untersuchungen von Mc. Intosh [1]) und seinen Mitarbeitern bekannt geworden. Sie entstehen unter starker Wärmeentwicklung durch Zusammengeben der auf -80^0 abgekühlten Alkohole mit flüssigen Halogenwasserstoffsäuren resp. gut abgekühlter Salpetersäure.

CH_3OH, HBr F = -12^0 $\quad$ C_2H_5OH, HCl F -96^0

CH_3OH, HJ F -48^0 $\quad$ C_2H_5OH, HBr F. -4^0

C_2H_5OH, HNO_3 F. -30^0

$CH_3.CH_2.CH_2OH, 2HBr$ F = -85^0

$CH_3.CH_2.CH_2OH, 2HJ$ F. -65^0

$CH_3.CH_2.CH_2OH, 5HCl$ F = ca. -120^0.

Ihnen schließen sich die Faworski'schen [2]) Oxoniumsalze der allgemeinen Formel 2A, HX an; sie besitzen einen bemerkenswert hohen Schmelzpunkt:

$$2\,\begin{matrix}(CH_3)_2CH\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!>\!CHOH,\ HCl\ -,\quad HBr\ 68-69^0,\quad HJ\ 77-78^0$$

$$2\,\begin{matrix}(CH_3)_3C\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!>\!CHOH,\ HCl\ -,\quad HBr\ 52-54^0,\quad HJ\ 74-76^0$$

$$2\,\begin{matrix}(CH_3)_3C\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!>\!CHOH,\ HBr\ 77-78^0,\quad HJ\ 78-80^0.$$

Von Interesse sind auch die Dulcitsalze von Bouchardat [3]) aus dem Jahre 1874:

$$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH\left\{\begin{matrix}HCl,\ 3H_2O\\HBr,\ 3H_2O,\\HJ,\ 3H_2O\end{matrix}\right.$$

die, wie alle Oxoniumsalze der Alkohole und Aether, mit Wasser wieder

---

[1]) Archibald u. Mc Intosh, Soc. 85, 919; C. 1904, II, 585; Mc. Intosh, Am. Soc. 27, 1013; C. 1905, II, 960; Maaß u. Mc. Intosh, Am Soc. 34, 1273; C. 1913, I, 695.

[2]) Al. Faworski, J. pr. [2] 88, 480 [1913]; es werden hier auch normal zusammengesetzte Oxoniumsalze beschrieben.

[3]) G. Bouchardat, A. ch. [4] 27, 168 [1872]; C. 1872, 246.

leicht in ihre Komponenten zerfallen, ferner die Borneolsalze von Wallach [1]) (1885)

$$2\,C_{10}H_{17}OH,\ HBr \qquad 2\,C_{10}H_{17}OH,\ HJ,$$

farblose, kristallisierte, durch Wasser leicht zersetzbare Verbindungen.

Zu den Oxoniumsalzen der Alkohole müssen wir mit Baeyer und Villiger [2]) auch das Buff'sche Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff rechnen. Es kommt dieser Verbindung die Formel

$$(C_2H_5OH\,.\,H)_4Fe(CN)_6 + 2\,C_2H_5OH,\ HCl$$

zu, während Freund [3]) glaubte in ihr das salzsaure Salz eines Imidoäthers sehen zu müssen. Der v. Than'sche Körper aus Platincyanwasserstoff und Alkohol ist das Oxoniumsalz [2]):

$$(C_2H_5OH\,.\,H)_2Pt(CN)_4.$$

Säureverbindungen von Phenolen haben sich ebenfalls herstellen lassen. So kennen wir das Phenolsulfat [4])

$$2\,C_6H_5OH,\ H_2SO_4 \quad F. = 15{,}5^0$$

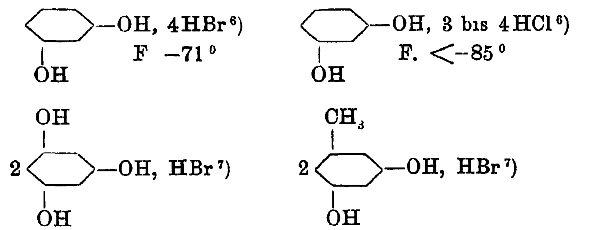
und die p-Kresolsulfate [4])

$$1\,C_6H_4(CH_3)OH,\ H_2SO_4 \quad F. = 93{,}5^0$$
$$2\,C_6H_4(CH_3)OH,\ H_2SO_4 \quad F. = 11{,}0^0 \quad \text{usw.}$$

Ihnen schließen sich die Trichlorazetate [5])

$$C_6H_5OH,\ CCl_3\,.\,COOH \quad F.\ 37{,}6^0$$
$$C_6H_4(CH_3)OH\ (o\text{-}, m\text{-}, p\text{-}),\ CCl_3\,.\,COOH \quad F.\ 27^0,\ 14{,}5^0,\ 37{,}6^0$$

und die Hydrohalogenide



an.

Von den zahlreichen Metallsalzverbindungen der Alkohole wollen wir zunächst die Verbindungen einwertiger Alkohole kennen lernen.

Daß die Lithiumsalze einwertige Alkohole zu addieren vermögen, zeigen uns folgende Beispiele [8]):

---

[1]) Wallach, A. **230**, 229 [1885] [2]) Baeyer u. Villiger, B. **35**, 1202 [1902]. [3]) M. Freund, B. **21**, 931 [1888]. [4]) Kendall u. Carpenter, Am. Soc. **36**, 2498; C. **1915**, I, 984. [5]) Kendall, Am. Soc **38**, 1309; C. **1917**, I, 569. [6]) Maaß u. Mc. Intosh, Am. Soc. **33**, 70; C. **1911**, I, 648. [7]) Gomberg u. Cone, A. **376**, 237 [1910]. [8]) Turner u Bissett, Soc. **105**, 1777; C. **1914**, II, 1139.

$$3\,CH_3OH, LiBr \qquad 4\,C_2H_5OH, LiBr$$
$$3\,CH_3OH, LiJ \qquad 4\,C_2H_5OH, LiJ.$$

Ihnen schließt sich die interessante Cholesterinverbindung [1])

$$C_{27}H_{45}OH, LiCl$$

an, die aus Pyridin in nadelförmigen Prismen vom F. 140° kristallisiert; sie kann zum analytischen Nachweis von Cholesterin in Oelen dienen.

Nah verwandt mit diesen Alkalisalzverbindungen der Alkohole sind die Vereinigungen der letzteren mit Natrium- und Kaliumalkoholaten. Ein Molekül eines Alkalimetallalkoholats kann ein, zwei oder im Maximum drei Moleküle Alkohol addieren:

CH_3ONa, CH_3OH [2]) $C_2H_5ONa, 2\,C_2H_5OH$ [4])
$CH_3ONa, 2\,CH_3OH$ [3]) $C_2H_5ONa, 3\,C_2H_5OH$ [5])
$C_2H_5OK, 3\,C_2H_5OH$ [6]).

Wir werden diesen Verbindungen die Konstitutionsformeln:

$$ROMe—OHR \qquad ROMe(—OHR)_2 \qquad ROMe(—OHR)_3$$

zuschreiben.

Von den Kalziumsalzverbindungen der Alkohole

$3\,CH_3OH, CaCl_2$ [7]) $3\,C_2H_5OH, CaCl_2$ [7])
$4\,CH_3OH, CaCl_2$ [7]) $3\,C_3H_7OH, CaCl_2$ [7])
$2\,CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2OH, CaCl_2$ [8])

ist besonders die Verbindung des Rosenalkohols Geraniol zu erwähnen; beim Erhitzen und beim Behandeln mit Wasser zerfällt sie wieder glatt in ihre Komponenten; sie dient zur Isolierung des Geraniols aus ätherischen Oelen.

Auf die Magnesiumsalzverbindungen einwertiger Alkohole, die meist dem Typus

$$MgX_2, 6\,ROH \text{ oder } \left[\overset{6}{Mg}\left(O{<}^{H}_{R}\right)_6\right]X_2$$

entsprechen, ist schon bei den theoretischen Erörterungen hingewiesen worden. Hier sei noch auf die Additionsprodukte der Magnesiumalkoholatjodide:

$$Mg{<}^{OR}_{J}, ROH \qquad Mg{<}^{OR}_{J}, 2\,ROH \qquad Mg{<}^{OR}_{J}, 3\,ROH$$

aufmerksam gemacht; Tschelinzew [9]) hat ihre Existenz thermochemisch, durch Messung der Bildungswärmen, nachgewiesen.

---

[1]) Zwikker, Pharmaceutisch Weekblad, **54**, 101; C. **1917**, I, 1072. [2]) De Forcrand, A. ch. [6] **11**, 455 [1887]. [3]) Frölich, A. **202**, 295 [1880]. [4]) De Forcrand, Bl. [2] **40**, 177 [1883]. [5]) Wanklyn, A. **150**, 200 [1869]; nach Frölich hat die Verb. nur zwei Moleküle Alkohol. [6]) De Forcrand, A. ch. [6] **11**, 468 [1887]. [7]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1715. [8]) Heusler, Die Terpene, S. 141; Jacobsen, A. **157**, 235 [1871]. [9]) W. Tschelinzew, C. **1914**, I, 622, 627, 1823, 1827.

Von sonstigen Metallsalzverbindungen einwertiger Alkohole seien noch die folgenden angeführt:

$CuSO_4, CH_3OH$ [1])	$AsCl_3, C_2H_5OH$ [3])	$SnCl_4, 2CH_3OH$ [5])	$SbCl_5, CH_3OH$ [7])
$CoCl_2, 2CH_3OH$ [2])	$AlCl_3, 5CH_3OH$ [4])	$SnCl_4, 2C_2H_5OH$ [5])	$SbCl_5, C_2H_5OH$ [7]).
	$AlCl_3, 4C_2H_5OH$ [4])	$PtCl_4, 2C_2H_5OH$ [6])	

Besonderes Interesse beanspruchen nur die Aluminium- und Zinnchloridverbindungen:

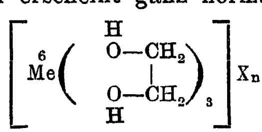
$$AlCl_3, n\,ROH \quad \text{und} \quad SnCl_4, 2ROH,$$

da sie die ersten Reaktionsphasen bei der Alkoholyse von $AlCl_3$ und $SnCl_4$ bilden; durch Abspaltung von Halogenwasserstoff (und Alkohol) gehen sie in die Substitutionsprodukte $AlCl_2(OR)$ und $SnCl_3(OR)$, ROH über. Bei der Besprechung des Mechanismus chemischer Reaktionen werden wir auf diese Verbindungen wieder zurückkommen.

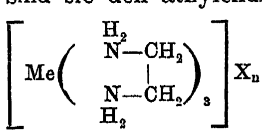
Die Metallsalzverbindungen mehrwertiger Alkohole sind besonders eingehend und erfolgreich von A. Grün und seinen Schülern untersucht worden (siehe auch Seite 30). Wie Grün mit Bockisch [8]) und Boedecker [9]) gezeigt hat, wirkt Glykol so auf die Hydrate der Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Chromsalze ein, daß je zwei Moleküle Wasser durch ein Molekül Glykol ersetzt werden, z. B.

$$[\overset{6}{Co}(OH_2)_6]Br_2 + 3\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CH_2OH\end{array} = [\overset{6}{Co}(CH_2OH \,.\, CH_2OH)_3]Br_2 + 6H_2O$$

Jede alkoholische Hydroxylgruppe nimmt also eine Koordinationsstelle ein, und das Zentralatom erscheint ganz normal koordinativ sechswertig:



Nach dieser Formulierung kommen die Grün'schen Verbindungen in nahe Beziehung zu den Hydraten, als deren C_2H_4-Substitutionsprodukte sie erscheinen; außerdem sind sie den äthylendiaminhaltigen Metallsalzen



an die Seite zu stellen, indem sowohl Glykol wie Aethylendiamin koordinativ zweiwertig wirken.

---

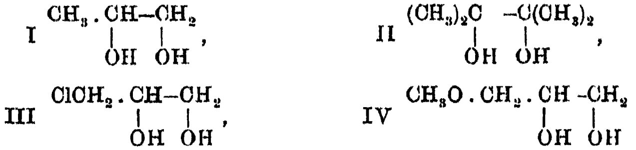
1) De Forcrand, Bl 46, 61 [1886]; J. 1886, 1162. 2) A. Benrath, Z. a. Ch. 54, 332 [1907]. 3) De Luynes, A. 116, 368 [1860]. 4) Perrier u. Pouget, Bl. [3] 25, 551 [1901]; C. 1901, II, 25. 5) Pfeiffer, Z a. Ch 87, 243 [1914]; Rosenheim u. Schnabel, B. 38, 2778 [1905]. 6) Schützenberger, J. 1870, 388. 7) Williams, J. 1876, 331. 8) Ad. Grün u. F. Bokisch, B. 41, 3465 [1908]. 9) Ad Grün u. E. Boedecker, B. 43, 1051 [1910].

Die Triglykolmetallsalze sind in wäßriger Lösung viel weniger beständig als die entsprechenden Metallammoniaksalze; vor allem werden sie leicht durch Alkalien, Silberoxyd und Sulfide zersetzt, doch geben sie doppelte Umsetzungen, bei denen das Triglykolmetallkation erhalten bleibt.

Daß auch Metallsalzverbindungen des Glykols bekannt sind, die weniger als drei Moleküle Glykol enthalten, sei noch besonders erwähnt:

$CoCl_2, 2CH_2OH.CH_2OH$ $CuSO_4, 2CH_2OH.CH_2OH, 2H_2O$.

Propylenglykol (I), Pinakon (II), α-Monochlorhydrin (III) und α-Monomethylin (IV)



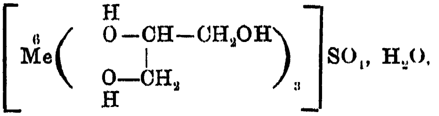
zeigen ebenfalls, teils abgeschwächt, teils verstärkt, die Tendenz zur Komplexsalzbildung.

Vor allem aber ist wichtig, daß der dreiwertige Alkohol Glyzerin eine besonders große Neigung zur Addition von Metallsalzen besitzt.

Die Sulfate von Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink addieren ausnahmslos drei Moleküle Glyzerin und bilden so Verbindungen der allgemeinen Formel:

$[Me(C_3H_8O_3)_3]SO_4, H_2O$ [1]).

Diese Formel ist wahrscheinlich folgendermaßen aufzulösen



indem Glyzerin gleich dem Glykol koordinativ zweiwertig wirkt. Nur unter dieser Voraussetzung kommen die Glyzerinverbindungen der Schwermetallsalze in volle Parallele zu den entsprechenden Glykolverbindungen. Das dritte Glyzerin-Hydroxyl, welches an der Bindung der Komponenten nicht direkt beteiligt ist, wirkt verstärkend auf die Nebenvalenzabsättigung der beiden anderen Hydroxylgruppen ein.

Recht interessant sind die von Grün und Husmann [2]) studierten Glyzerinverbindungen der Erdalkalihydroxyde und Erdalkalisalze. Mit Kalzium-, Strontium- und Bariumhydroxyd wurden die normal zusammengesetzten, gut kristallisierten Komplexverbindungen

$Ca(OH)_2, 2C_3H_8O_3, H_2O$ $Sr(OH)_2, 3C_3H_8O_3$
$Ca(OH)_2, 3C_3H_8O_3$ $Ba(OH)_2, 3C_3H_8O_3$

[1]) Diese Verbindungen konnten nur im flüssigen Zustand erhalten werden.
[2]) Ad. Grün u. J. Husmann, B. 43, 1291 [1910].

erhalten; sie müssen als komplexe Basen der Formeln:

$$[Ca(C_3H_8O_3)_2](OH)_2 \qquad [Sr(C_3H_8O_3)_3](OH)_2$$
$$[Ca(C_3H_8O_3)_3](OH)_2 \qquad [Ba(C_3H_8O_3)_3](OH)_2$$

aufgefaßt werden.

Nicht so einfach sind im allgemeinen die Glyzerinate der Erdalkalimetallsalze zusammengesetzt Zwar gibt Kalziumchlorid die „normale" Verbindung $CaCl_2$, $3\,C_3H_8O_3$; Kalziumnitrat hingegen addiert vier Moleküle Glyzerin: $Ca(NO_3)_2$, $4\,C_3H_8O_3$, ähnlich wie es auch vier Moleküle Glyzerinmononitrat aufnimmt (Will, B. **41**, 1118 [1908]). Noch überraschender aber ist die Tatsache, daß Barium- und Strontiumchlorid sieben, Strontiumnitrat sogar acht Moleküle Glyzerin anlagern. Ueber die Konstitution dieser anomalen Verbindungen kann mit Sicherheit nichts ausgesagt werden.

Von höheren Alkoholen sind bisher die Zuckeralkohole Erythrit $CH_2OH(CHOH)_2CH_2OH$, Dulcit $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ und Mannit $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$, sowie der zyklische Alkohol Quercit

$$CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CHOH-CHOH\\CHOH-CHOH\end{matrix}\right\rangle\!CHOH$$

auf ihre Fähigkeit Basen und Salze zu addieren geprüft worden. Leider liegen auf diesem Gebiet noch keine systematischen Untersuchungen vor; diese wären um so wichtiger, als die genaue Feststellung der koordinativen Wertigkeit der Zuckeralkohole die Grundlage zur Aufklarung der Konstitution der technisch so wichtigen Saccharate abgeben muß.

Hier mag eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten Molekülverbindungen der Zuckeralkohole genügen [1]).

Erythrit:

$Ba(OH)_2$, $3\,C_4H_{10}O_4$ [2])

Mannit

$Ba(OH)_2$, $2\,C_6H_{14}O_6$, $8\,H_2O$ [2])
$Sr(OH)_2$, $2\,C_6H_{14}O_6$, $8\,H_2O$ [2])
$2\,Ca(OH)_2$, $3\,C_6H_{14}O_6$ [2])

Dulcit

$Ba(OH)_2$, $2\,C_6H_{14}O_6$, $8\,H_2O$ [2]) $3\,PbO$, $1\,C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) [4])
$CaCl_2$, $1\,C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) [3]) $3\,CuO$, $1\,C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) [4])

Quercit·

$Ba(OH)_2$, $2\,C_6H_{12}O_5$, H_2O [5])
$CaSO_4$, $2\,C_6H_{12}O_5$, $2\,H_2O$ [6]).

---

1) Siehe auch die älteren Angaben von Ubaldini, A. ch. [3] **57**, 213 [1859], J. **1857**, 503, **1859**, 556; G. Hirzel, A. **131**, 50 [1864]. 2) A. Grün, M. **37**, 205 [1916]. 3) Frankland u Frew, Soc. **61**, 265 [1892]; J. **1892**, 2254. 4) Eichler, J. **1856**, 666. 5) Dessaignes, A. **81**, 103 [1852]. 6) Prunier, A. ch. [5] **15**, 15 [1878].

Diesen Verbindungen sei noch das Additionsprodukt des Galaktonsäureesters an Kalziumchlorid

$$CaCl_2,\ CH_2OH(CHOH)_4COOC_2H_5$$ [1]

hinzugefügt.

Da nach alledem die Alkohole, vor allem auch die höherwertigen, eine große Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen haben, so können wir uns nicht wundern, daß auch die Zucker Salze und Säuren addieren, enthalten doch die Kohlehydrate zahlreiche alkoholische Hydroxylgruppen.

Es seien hier zunächst einige der wichtigsten Salzverbindungen der Zucker aufgezählt; sie leiten sich von der d-Glukose, der d-Fruktose und der Saccharose ab [2]).

d-Glukose-Verbindungen [3]):

$NaCl,\ 1\,C_6H_{12}O_6,\ {}^1/_2\,H_2O$	$NaBr,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ H_2O$
$NaCl,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ H_2O$	$NaJ,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ H_2O$

d-Fruktose-Verbindungen [4]).

$CaCl_2,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ 2\,H_2O$	$SrCl_2,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ 3\,H_2O$
$CaBr_2,\ C_6H_{12}O_6,\ 4\,H_2O$	$SrBr_2,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ 3\,H_2O$
$CaJ_2,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ 4\,H_2O$	$2\,SrJ_2,\ 3\,C_6H_{12}O_6,\ 4\,H_2O$

$BaJ_2,\ 2\,C_6H_{12}O_6,\ 2\,H_2O$

$2\,PbCl_2,\ 1\,C_6H_{12}O_6$

$3\,Pb(NO_3)_2,\ 1\,C_6H_{12}O_6$.

Saccharose-Verbindungen

$NaCl,\ C_{12}H_{22}O_{11},\ 2\,H_2O$ [7])	$NaSCN,\ C_{12}H_{22}O_{11},\ H_2O$ [6])
$3\,NaCl,\ 2\,C_{12}H_{22}O_{11},\ 4\,H_2O$ [8])	$KSCN,\ C_{12}H_{22}O_{11},\ H_2O$ [6])
$NaJ,\ 1\,C_{12}H_{22}O_{11},\ 2\,H_2O$ [6])	$(NH_4)SCN,\ C_{12}H_{22}O_{11},\ 1\,{}^1/_2\,H_2O$ [6])
$KCl,\ 1\,C_{12}H_{22}O_{11},\ 2\,H_2O$ [9])	$Ba(SCN)_2,\ C_{12}H_{22}O_{11},\ 2\,H_2O$ [6])
$BaCl_2,\ 2\,C_{12}H_{22}O_{11}$ [5])	$CuSO_4,\ C_{12}H_{22}O_{11},\ 4\,H_2O$ [10])

Von diesen Komplexverbindungen sind besonders die mit Natrium- und Kaliumsalzen bemerkenswert, zumal entsprechende Verbindungen der einwertigen und höherwertigen Alkohole bisher noch nicht bekannt sind. Ueber die Konstitution der Verbindungen läßt sich nur so viel sagen, daß, wie bei den Komplexen mit Glykol und Glyzerin, die gegenseitige Bindung der Komponenten durch die alkoholischen Hydroxylgruppen erfolgt; Konstitutionsformeln aufzustellen wäre noch verfrüht.

Noch weniger Positives wissen wir über die Konstitution der Metallhydroxyd- resp. Metalloxydverbindungen der Zucker, der sog. Saccha-

---

[1]) E. Kohn, M. **16**, 334 [1895]. [2]) Ueber die Anwendung von Kalziumsalzverbindungen der Zucker als fernwirkende Adstringentia, siehe Fränkel, Arzneimittelsynthese, Aufl. IV (1919), 625. [3]) Beilst. IV, Bd. I, 893, 894. [4]) Beilst. IV, Bd. I, 925. [5]) D. Gauthier, C. r. **137**, 1259 [1903]; C. **1904**, I, 436. [6]) D. Gauthier, C. r. **138**, 638 [1904]; C. **1904**, I, 1068. [7]) Maumené, Bl. **15**, 1 [1871]; C. **1871**, 514. [8]) Gill, B. **4**, 417 [1871]. [9]) Maumené, Bl. **19**, 289 [1873]; C. **1873**, 247. [10]) Barreswill, J. pr. **35**, 253 [1845].

rate. Es bleibt der Zukunft vorbehalten, festzustellen, ob diese Verbindungen, z. B.

$Ca(OH)_2, C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$ [1])
$Sr(OH)_2, C_{12}H_{22}O_{11}, 4H_2O$ [1])

$BaO, C_{12}H_{22}O_{11}$ [1])
$2SrO, C_{12}H_{22}O_{11}$ [1])
$3CaO, C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 110°) [1])

gemäß ihrer Bezeichnung als Saccharate salzartige Substitutionsprodukte der Zucker, oder aber, entsprechend den Grün'schen Verbindungen des Glyzerins und Erythrits, Additionsprodukte komplexer Art sind. Möglicherweise liegen — worauf Grün hinweist — innere Komplexsalze vor.

Während in allen bisher erwähnten Metallsalzverbindungen der Alkohole die Alkoholmoleküle koordinativ an das Metallatom gebunden sind und mit diesem ein typisches positives Komplexion geben, bilden sich aus den Zuckeralkoholen und den Metallboraten, resp. der freien Borsäure, Komplexverbindungen mit negativen Komplexionen. Es ist längst bekannt, daß sich freie Borsäure nicht ohne weiteres titrieren läßt. Fügt man aber nach Jörgensen zur phenolphtaleïnhaltigen Borsäurelösung in genügender Menge Glyzerin hinzu, so findet nach Zusatz von 1 Mol NaOH auf 1 Mol BO_3H_3 ein scharfer Umschlag von farblos nach rot statt. Borsäure verhält sich also bei Gegenwart von Glyzerin als einbasische Säure.

Eine ähnliche Wirkung wie Glyzerin üben auch die höherwertigen Alkohole auf die Borsäure aus.

Grün und Nossowitsch[2]) ist es nun gelungen nachzuweisen, daß aus der Borsäure, resp. den Boraten, und den mehrwertigen Alkoholen Komplexverbindungen entstehen, in denen die Alkoholmoleküle durch Nebenvalenzen an das Borsäureradikal gebunden sind und so mit diesem ein komplexes Anion der Formel $[BO_2A_n]^I$ bilden. Die von Grün und Nossowitsch isolierten Komplexverbindungen enthalten als Alkoholkomponenten Mannit, Dulcit und Sorbit; wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, kommen auf ein Boratom im Maximum drei Moleküle des mehrwertigen Alkohols:

Mannitverbindungen:
$LiBO_2, 2C_6H_{14}O_6, 2H_2O$
$LiBO_2, 3C_6H_{14}O_6, 2H_2O$
$NaBO_2, 3C_6H_{14}O_6, 5H_2O$
$AgBO_2, 3C_6H_{14}O_6$

Dulcitverbindung:
$NaBO_2, 3C_6H_{14}O_6, 5H_2O$

Sorbitverbindung:
$LiBO_2, 3C_6H_{14}O_6, 2H_2O$.

Nur wenig zahlreich sind bisher die Metallsalz- und Metallhydroxydverbindungen der Phenole; sie sind erst in den letzten Jahren aufgefunden worden.

---

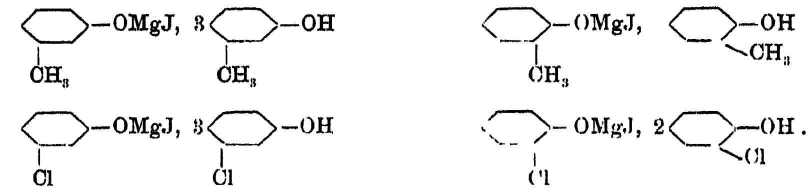
[1]) Beilst. III, Bd. I, 1069. [2]) A. Grün u. H. Nossowitsch, M. 37, 409 [1916].

Von Interesse sind zunächst die von Sseliwanow [1]) entdeckten Kalziumhydroxydverbindungen

$Ca(OH)_2, 2C_6H_5OH, nH_2O$, $Ca(OH)_2, 4C_6H_5OH$, $Ca(OH)_2, 6C_6H_5OH$;

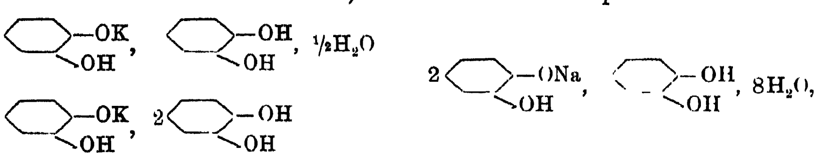
sie stellen sich ganz den Vereinigungen von Kalziumhydroxyd mit höherwertigen Alkoholen und Kohlehydraten an die Seite [2]).

Tschelinzew [3]) konnte durch thermochemische Messungen die Existenz von Verbindungen zwischen Phenolen und Phenolaten nachweisen. Nach ihm addiert ein Phenolat RO—Mg—J bis zu drei Molekülen eines Phenols, ohne daß aber diese Zahl bei jedem Phenol erreicht wird. Vor allem fehlt der Typus RO—Mg—J, 3ROH immer dann, wenn ein Ortho-Substituent vorhanden ist. So haben wir folgende höchste Typen:



Die meisten Alkohole vermögen die Phenole aus diesen Verbindungen zu verdrängen. Tschelinzew zieht daher den Schluß, daß Magnesium im allgemeinen eine größere Affinität zum alkoholischen wie zum phenolischen Sauerstoff hat.

Nahe verwandt mit den Verbindungen von Tschelinzew sind die von Weinland und Denzel [4]) isolierten Additionsprodukte:



denen wir noch die Verbindungen [5])

$CH_3.COOK, 2C_6H_5OH$

$H.COONa, C_6H_4(OH)_2$ (o-), H_2O

$C_6H_5.SO_2OK, C_6H_4(OH)_2$ (o-)

$CaCl_2, 4C_6H_4(OH)_2$(o-), $2C_2H_5OH$

$CH_3.COONa, CH_3COOH, 2C_6H_4(OH)_2$ (o-)

$COOK.CH_2.CH_2.COOK, 5C_6H_4(OH)_2$ (o-), H_2O usw.

an die Seite stellen müssen. Sie bieten deshalb besonderes Interesse,

---

[1]) F. Sseliwanow, C 1914, I, 110.

[2]) Weinland u. Bärlocher beschreiben neuerdings (B. 52, 148 [1919]) Molekülverbindungen der allgemeinen Formel: $CaX_2, 4C_6H_4(OH)_2$ (o-), 2ROH; X kann gleich Cl, Br, J, das Radikal R gleich CH_3, C_2H_5, C_3H_7 usw. sein; von Interesse sind auch die Vereinigungen von Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Guajakol, Eugenol und Vanillin mit Alkalisalzen einfacher Karbonsäuren.

[3]) W. Tschelinzew, C. 1914, I, 627. [4]) F. Weinland u. W. Denzel, B. 47, 737 [1914]. [5]) F. Weinland u. W. Denzel, B. 47, 2244, 2990 [1914].

weil sie zu der nicht allzugroßen Klasse der Molekülverbindungen der Alkalisalze gehören.

b) Verbindungen der Aether.

Das älteste in der Literatur beschriebene Oxoniumsalz eines Aethers ist das Tetrachlorothalliat

$$(C_2H_5)_2O,\ HTlCl_4,$$

das 1864 von Nicklès[1]) dargestellt worden ist. Noch einfacher zusammengesetzt ist der Friedel'sche Chlorwasserstoffmethyläther

$$(CH_3)_2O,\ HCl,$$

der, wie Friedel[2]) in einer sehr schönen Arbeit 1875 zeigte, auch in gasförmigem Zustand besteht, dort aber partiell in seine Komponenten gespalten ist. Bis zur nächsten Publikation über Säureverbindungen ätherartiger Substanzen vergingen wiederum etwa zehn Jahre. Im Jahre 1884 erschienen fast gleichzeitig zwei Arbeiten über Zineolhydrochloride und -hydrobromide. Hell und Ritter[3]) beschrieben die Salze $C_{10}H_{18}O$, HCl und $C_{10}H_{18}O$, HBr, Wallach und Braß[4]) das anomale Hydrochlorid $2\,C_{10}H_{18}O$, HCl.

Auch in den folgenden Jahren blieben die Beobachtungen über Aethersalze zunächst vereinzelt, bis dann von 1904 ab Mc. Intosh[5]), zum Teil in Gemeinschaft mit Archibald und Maaß, zielbewußt die halogenwasserstoffsauren Salze der einfachsten Aether darstellte und scharf charakterisierte Folgende Verbindungen sind nunmehr bekannt:

$(CH_3)_2O$, HCl	F = -96°	$(C_2H_5)_2O$, 5 HCl	F = -92°
$(CH_3)_2O$, HBr	F. = -22°	$(C_2H_5)_2O$, HBr	F = -40°
$(CH_3)_2O$, HJ	F. = -15°	$(C_2H_5)_2O$, HJ	F = -18°

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O,\ HBr \quad F = -30°$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O,\ HJ \quad F. = -22°.$$

Die Schmelzpunkte der meisten Salze, vor allem der Chloride, liegen recht tief; im übrigen steigen sie von den Chloriden zu den Jodiden stark an

Sehr interessant sind auch die von Tschelinzew und Koslow[6]) beschriebenen Sulfate der Aether, die, entsprechend der zweibasischen

---

[1]) Nicklès, J. **1864**, 252. [2]) Ch Friedel, Bl **24**, 160, 241 [1875]; B **8**, 642, 777 [1875]; C. **1875**, 421, 500, 593. [3]) C. Hell u A. Ritter, B **17**, 1977, 2609 [1884]. [4]) Wallach u. Braß, A. **225**, 298 [1884]; siehe auch Wallach u Gildemeister, A. **246**, 281 [1888]. [5]) D. Mc. Intosh, Am. Soc **27**, 26 [1905], C. **1905**, I, 588; **30**, 1097 [1908], C. **1908**, II, 937; O Maaß u Mc. Intosh, Am. Soc. **34**, 1273 [1912], C. **1913**, I, 695; Archibald u. Mc. Intosh, Soc. **85**, 919 [1904], C **1904**, II, 300, 585. [6]) W. Tschelinzew u. N. Koslow. C. **1915**, I, 828

Natur der Schwefelsäure den beiden Reihen A, H_2SO_4 und 2 A, H_2SO_4 entsprechen:

$(C_2H_5)_2O, H_2SO_4$ F. = −66 bis −64° $(C_5H_{11})_2O, H_2SO_4$ F. = −67 bis −68°
$2(C_2H_5)_2O, H_2SO_4$ F. = −88° $2(C_5H_{11})_2O, H_2SO_4$ F. = −74°.

Aus der Arbeit von Tschelinzew und Koslow sei als besonders erwähnenswert hervorgehoben, daß die Energieabgabe bei der Vereinigung von Aether mit Schwefelsäure der Größenordnung nach mit der Wärmemenge übereinstimmt, die bei der Addition von Wasser an Schwefelsäure, oder von Aether an Propylmagnesiumjodid frei wird. Wir haben also die auch koordinationstheoretisch durchaus vergleichbaren Reaktionen:

$$H_2O + HO.SO_2.OH = H_2O \quad HO.SO_2.OH + 6{,}88 \text{ Kal.}$$
$$(C_2H_5)_2O + HO.SO_2.OH = (C_2H_5)_2O—HO.SO_2.OH + 6{,}88 \text{ Kal.}$$
$$(C_2H_5)_2O + Mg\Big<^{C_3H_7}_{J} = (C_2H_5)_2O—Mg\Big<^{C_3H_7}_{J} + 6{,}68 \text{ Kal.}$$

Zu den „anomalen" Oxoniumsalzen der Aether gehören die von Schäfer und Hein[1]) beschriebenen Wismuthverbindungen

$2(C_2H_5)_2O, HBiCl_4$ $4(C_2H_5)_2O, H_2BiBr_5$
$10(C_2H_5)_2O, H_2BiBr_5$,

in ihnen kommen auf je ein saures Wasserstoffatom zwei resp. fünf Moleküle Aether.

Im Anschluß an die Säureverbindungen der Aether seien noch kurz die entsprechenden Halogenadditionsprodukte erwähnt.

Einfache Verbindungen dieser Art sind folgende:

$(C_2H_5)_2O, Cl_2$ F. = −51°[2]) $C_{10}H_{18}O, Br_2$[3])
$(C_2H_5)_2O, Br_2$ F. = −40°[2]).

Wir werden ihnen die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O \quad X_2$$

zuerteilen und sie so, außer zu den halogenwasserstoffsauren Salzen, in Parallele zu den Perhalogeniden MeX ... X_2 bringen.

Von den Metallsalzverbindungen der Aether seien zunächst die Aetherate der Alkylmagnesiumhalogenide R.Mg.X erwähnt. Wie die folgenden Beispiele zeigen:

$C_2H_5MgBr, (C_2H_5)_2O$[4]) (n-) $C_3H_7MgJ, 2(C_2H_5)_2O$[7])
$C_6H_5MgJ, (C_2H_5)_2O$[5]) (n-) $C_5H_{11}MgJ, 2(C_2H_5)_2O$[7])
$CH_3MgJ, (C_5H_{11})_2O$[6]) $C_2H_5MgJ, C_2H_5.O.C_6H_5$[5]),

---

[1]) Konr. Schäfer u. Fr. Hein, Z. a. Ch. **100**, 249 [1917]. [2]) Mc. Intosh, P. Ch. S. **21**, 64, 120 [1905]; C. **1905**, I, 921, 1459. [3]) Wallach u. Braß, A. **225**, 303, 306 [1884]; siehe auch Wallach, A. **230**, 228 [1885]; $C_{10}H_{18}O$ = Cineol. [4]) E. E. Blaise, C. r. **132**, 839 [1901], C. **1901**, I, 1000. [5]) Tschelinzew, C. r. **144**, 88 [1907], C. **1907**, I, 943. [6]) Th. Zerewitinoff, B. **41**, 2244 [1908]. [7]) Tschelinzew, C. **1906**, II, 1483.

besitzen sie die allgemeinen Formeln:

$$\begin{matrix}R\\X\end{matrix}\!\!>\!Mg\quad OR_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R\\X\end{matrix}\!\!>\!Mg\cdot\begin{matrix}OR_2\\OR_2\end{matrix}.$$

Sie, und nicht die ätherfreien Halogenide, müssen wir als die eigentlichen Träger der Grignard'schen Reaktionen betrachten.

Nah verwandt mit ihnen sind die Aetherate der alkylfreien Magnesiumhalogenide:

$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$ [1]	MgJ_2, $2(C_2H_5)_2O$ [3]
$MgBr_2$, $2(C_2H_5)_2O$ [1]	MgJ_2, $4(C_2H_5)_2O$ [4]
$MgBr_2$, $3(C_2H_5)_2O$ [2]	

und die Verbindungen der Beryllium-, Zink- und Quecksilberhalogenide:

$BeCl_2$, $2(C_2H_5)_2O$ [5]	$HgBr_2$, $3(C_2H_5)_2O$ [7]
ZnJ_2, $2(C_2H_5)_2O$ [6]	

Auch die Additionsprodukte der Azetale und des Orthoameisensäureesters verdienen besonders erwähnt zu werden:

$CaCl_2$, $CH_2(OCH_3)_2$ [8]	MgJ_2, $2CH_2(OC_2H_5)_2$ [9]
$CaCl_2$, $CH_2(OC_2H_5)_2$ [8]	MgJ_2, $2CH(OC_2H_5)_3$ [10].

Die Aetherate der Halogenide dreiwertiger, vierwertiger und höherwertiger Elemente seien kurz tabellarisch zusammengefaßt:

$AlBr_3$, $(C_2H_5)_2O$ [11]	$BiBr_3$, $(C_2H_5)_2O$, $2H_2O$ [17]	$SbCl_5$, $(C_2H_5)_2O$ [23]
$AlBr_3$, $(C_6H_5)_2O$ [12]	$2TlBr_3$, $3(C_2H_5)_2O$ [18]	$VOCl_3$, $(C_2H_5)_2O$ [24]
$AlBr_3$, $C_6H_5.O\ CH_3$ [12]	$TlCl_3$, $(C_2H_5)_2O$ [19]	UO_2Cl_2, $2(C_2H_5)_2O$ [25]
$AlCl_3$, $(C_2H_5)_2O$ [13]	$SnCl_4$, $2(C_2H_5)_2O$ [20]	UO_2Cl_2, $(C_2H_5)_2O$, $2NH_3$ [26].
AlJ_3, $(C_2H_5)_2O$ [14]	$TiCl_4$, $(C_2H_5)_2O$ [21]	
BF_3, $(CH_3)_2O$ [15]	$TeCl_4$, $(C_2H_5)_2O$ [22]	
BF_3, $(C_2H_5)_2O$ [15]		
$SbBr_3$, $2(C_2H_5)_2O$ [16]		

---

[1]) Menschutkin, C. **1906**, I, 1868. [2]) Zelinsky, C **1903**, II, 277. [3]) Menschutkin, C **1903**, II, 1237; Blaise, C r **139**, 1211 [1904], C. **1905**, I, 346; Zelinsky, C **1903**, II, 277. [4]) Tschelinzeff, B **39**, 774 [1906] [5]) Atterberg, B. **9**, 856 [1876] [6]) Blaise, C r. **140**, 661 [1905]; C **1905**, I, 1082 [7]) Nicklès, J **1864**, 252. [8]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1716. [9]) u. [10]) Blaise, C r **139**, 1211 [1904], **140**, 661 [1905]. [11]) Nicklès, l. c; Plotnikow, C **1907**, II, 133. [12]) E. P. Kohler, Am **27**, 241 [1902], C **1902**, I, 1291. [13]) J. W. Walker u. Spencer, Soc. **85**, 1106 (1904), C. **1904**, II, 976. [14]) Domanizki, C. **1915**, I, 982. [15]) Gasselin, A ch. [7] **3**, 28, 30, 48 [1894], C. **1892**, I, 736, **1893**, II, 257 [16]) Nicklès, J. **1861**, 594 [17]) Nicklès, l c. [18]) Nicklès, J **1864**, 252. [19]) R. J. Meyer, Z a. Ch. **24**, 238 (1900). [20]) Kuhlmann, A **33**, 106, 192, Lewy, J. pr. **36**, 146; Pfeiffer, Z a Ch. **87**, 343 [1914]. [21]) u. [24]) P. P. Bedson, A. **180**, 236 [1876] [22]) Rust B. **30**, 2828 (1897) [23]) W. C. Williams, B. **9**, 1135 [1876] [25]) u [26]) Regelsberger, A. **227**, 122 [1885].

3. Additionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen, Abschnitt III [1]).

(Affinitätsabsättigung am Sauerstoff)

Verbindungen der Aldehyde und Ketone.

a) Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen.

Die Frage nach der Konstitution der Säure- und Salzverbindungen der Aldehyde und Ketone ist im vorletzten Abschnitt dahin beantwortet worden, daß im allgemeinen die Säure- und Salzmoleküle an den Karbonylsauerstoff gebunden sind:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}{>}C{=}O\quad HX \qquad\qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H}{>}C{=}O\quad MeX$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}C{=}O\quad HX \qquad\qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}C{=}O\quad MeX$$

Nun spielen aber bei diesen Molekülverbindungen besonders diejenigen eine große Rolle, die außer dem Karbonyl noch Aethylenlücken und Methoxy- resp. Methylendioxygruppen enthalten, so daß wir zunächst untersuchen müssen, ob auch diese Atomgruppen für die Anlagerung von Salz und Säure in Betracht kommen. Außerdem bedarf die Frage der Erörterung, ob bei den vielfach recht tieffarbigen aromatischen Verbindungen der Reihe etwa chinoide Umlagerungen eine wesentliche Rolle spielen.

Um die Frage nach der Beteiligung der Aethylenlücken und Methoxyle an der Bindung der anorganischen Komponente zu lösen, kann man folgenden Weg einschlagen: Man vergleicht die Zusammensetzung der Molekülverbindungen gesättigter methoxylfreier Ketone (resp. Aldehyde) mit der Zusammensetzung der Molekülverbindungen ungesättigter resp. methoxylhaltiger Ketone. Addieren außer dem Karbonyl auch noch die Aethylenlücken und Methoxyle, so muß das im Molekularverhältnis der Komponenten klar zum Ausdruck kommen. Ist aber nur das Karbonyl Träger des Addenden, so muß das Molekularverhältnis für alle Verbindungen konstant, also unabhängig von der Zahl und Lage der Aethylenlücken und Methoxyle sein.

Um diesen Gedankengang experimentell prüfen zu können, ist es unbedingt erforderlich, solche Salze und Säuren zu wählen, die mit den einfachen Aldehyden und Ketonen erfahrungsgemäß Verbindungen von übereinstimmendem Typus geben. Als solche Addenden haben sich Zinn-

[1]) Anhangsweise sei hier auf die beiden Verbindungen: $(C_6H_5)_2SO_2$, $AlCl_3$ (Beilst. III, Bd. *II, 479) und $(H_3C.C_6H_4)_2SO$, $FeCl_3$ (K. A. Hofmann u. Ott, B. 40, 4930 [1907]) hingewiesen, bei denen es sich wohl auch um Affinitätsabsättigungen am Sauerstoff handelt.

tetrachlorid und Ueberchlorsäure bewährt. Entsprechend der Koordinationszahl 6 für Zinn sind die $SnCl_4$-Verbindungen gesättigter, methoxylfreier Ketone fast ausnahmslos nach der Formel:

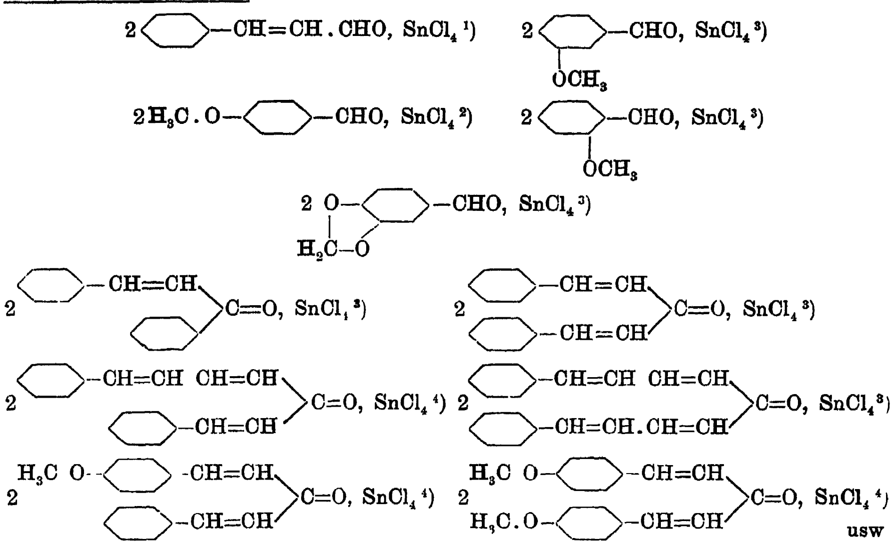
$$SnCl_4,\ 2R_2CO \text{ oder } \left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O\right)_2 \overset{6}{SnCl_4}$$

zusammengesetzt. Die Perchlorate der Ketone entsprechen im allgemeinen der einfachen Formel:

$$HClO_4,\ R_2CO \text{ oder } \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O\ \ HClO_4.$$

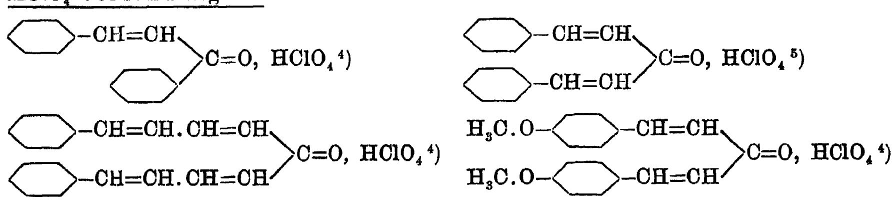
Ueber die Zusammensetzung der $SnCl_4$- und $HClO_4$-Verbindungen **ungesättigter** und **methoxylhaltiger** Aldehyde und Ketone orientiert die folgende Tabelle:

$SnCl_4$-Verbindungen.



usw

$HClO_4$-Verbindungen



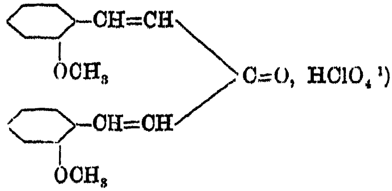
[1]) P. Pfeiffer, A. **376**, 285 [1910]; Rosenheim u. Levy, B. **37**, 3667 [1904].

[2]) P. Pfeiffer, l. c.

[3]) P. Pfeiffer, A. **383**. 92 [1911].

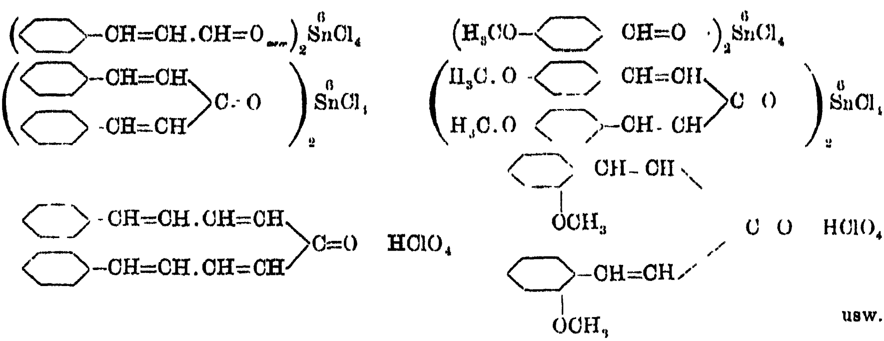
[4]) P. Pfeiffer, A. **412**, 253 [1916].

[5]) K. A. Hofmann u. Kirmreuther, B. **42**, 4856 [1909].



usw.

Dieser Zusammenstellung entnehmen wir die Tatsache, daß das Molekularverhältnis zwischen anorganischer und organischer Komponente ganz unabhängig von der Zahl und Lage der Aethylenlücken und Methoxyle ist, so daß wir den Schluß ziehen dürfen, daß diese Gruppen an der Bindung der $SnCl_4$- resp. $HClO_4$-Moleküle nicht direkt beteiligt sind. Wir kommen so zu den Konstitutionsformeln:



usw.

Dieses Resultat dürfen wir wohl, bei der weitgehenden Uebereinstimmung, die die verschiedenartigsten Metallsalz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone untereinander zeigen, verallgemeinern und auf alle diese Verbindungen anwenden. Auch die Salze mit Schwefelsäure und mit den Halogenwasserstoffsäuren bilden keine Ausnahme, obgleich sie vielfach mehr als ein Aequivalent Säure auf einen Karbonylsauerstoff enthalten. A priori läge es ja nahe anzunehmen, daß bei ihnen die „überschüssigen" Säuremoleküle an die Methoxyle resp. Aethylenlücken gebunden sind. Aber abgesehen davon, daß auch die methoxylfreien gesättigten Ketone solche „anomalen" Säureverbindungen geben, hat sich zeigen lassen, daß die Farben der Schwefelsäurelösungen der ungesättigten Methoxyketone weitgehend mit den Farben entsprechender Ueberchlorsäurelösungen übereinstimmen, und daß beide Lösungsreihen den gleichen Farbgesetzen gehorchen [2]). Diese Tatsache läßt sich aber, da die Perchlorate nie überschüssige Säure enthalten, die an ein Methoxyl oder eine Aethylenlücke gebunden sein könnte, nur so deuten, daß auch in den Sulfaten mit überschüssiger Schwefelsäure diese Gruppen frei sind [3]).

[1]) P. Pfeiffer, A. **412**, 253 [1916]. [2]) P. Pfeiffer, A. **412**, 280, 288 [1916].
[3]) Siehe hierzu aber die Ansichten von F. Kehrmann u. J. Effront, B. **54**, 417 [1921].

Ueber die spezielle Konstitution dieser säurereichen Verbindungen ist schon Näheres auf Seite 29 mitgeteilt worden. Wir haben gesehen, daß in ihnen die einzelnen Säuremoleküle direkt aneinander gekettet sind, die Säure sich also in polymerer Form an den Karbonylsauerstoff anlagert.

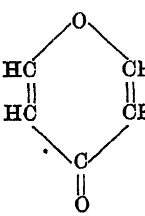
Bei den Hydrohalogeniden ungesättigter Ketone tritt noch die weitere Komplikation hinzu, daß in mehreren Fällen isomere Verbindungen existieren, von denen die eine Form jedesmal farblos, die andere aber intensiv farbig ist. Diese Verhältnisse sind nun, vor allem durch die Arbeiten von F. Straus [1]), dahin aufgeklärt worden, daß nur die farbigen Formen, die in ihren farbchemischen Eigenschaften weitgehend mit den Perchloraten und Sulfaten übereinstimmen, als Oxoniumsalze zu betrachten sind, während in den farblosen, isomeren Verbindungen die Säuremoleküle rein valenzmäßig die Aethylenlücken absättigen. Interessanterweise gehen die isomeren Formen leicht ineinander über.

Für die tieffarbigen Oxoniumsalze ungesättigter Ketone ist mehrfach angenommen worden, daß ihre Bildung mit einer chinoiden Umlagerung verknüpft sei. Nun hat aber Kurt H. Meyer [2]) gezeigt, daß auch die Chinone Metallsalze und Säuren unter starker Farbvertiefung addieren; eine Erklärung der Farbvertiefung durch Annahme chinoider Umlagerungen führt also nicht zum Ziel. Damit ist aber nicht gesagt, daß Umlagerungsreaktionen bei Salz- und Säureanlagerungen prinzipiell ausgeschlossen sind; doch sollte man sie erst dann annehmen, wenn chemische oder physikochemische Tatsachen sie unbedingt verlangen.

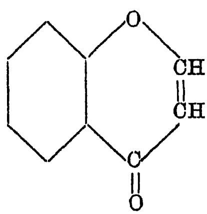
Verbindungen des Phenanthrenchinons:

$C_{14}H_8O_2$, HCl [3]) rot	$C_{14}H_8O_2$, HNO_3 [4]) rot	$C_{14}H_8O_2$, $(H_2SO_4)_n$ [4]) rot
$C_{14}H_8O_2$, $ZnCl_2$ [2]) rotviolett	3 $C_{14}H_8O_2$, $FeCl_3$ [2]) rostrot	$C_{14}H_8O_2$, $SnCl_4$ [2]) grün
2 $C_{14}H_8O_2$, $HgCl_2$ [2]) rot	$C_{14}H_8O_2$, $AlCl_3$ [2]) grün	

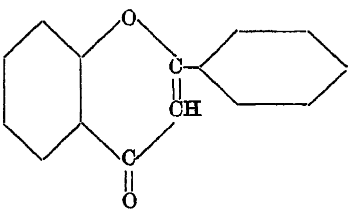
Weiterhin bedarf noch die Frage nach der Konstitution der Salz- und Säureverbindungen des γ-Pyrons, Chromons, Flavons, Xanthons und ihrer Derivate der näheren Erörterung.



γ-Pyron

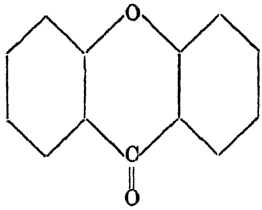


Chromon



Flavon

[1]) J. Thiele u. F. Straus, B. 36, 2376 [1903]; F. Straus, B. 37, 3277 [1904]
[2]) Kurt H. Meyer, B. 41, 2568 [1908]. [3]) Vorländer, A. 341, 25 [1905].
[4]) F. Kehrmann u. Mattisson, B. 35, 343 [1902].



Xanthon.

Ist bei diesen Additionsprodukten die anorganische Komponente an den Karbonylsauerstoff oder aber an den ätherartig gebundenen Sauerstoff angelagert, oder haben etwa beide Sauerstoffatome Metallsalz- resp. Säuremoleküle aufgenommen?

Obwohl nun gerade die Entdeckung der Säureverbindungen des Dimethylpyrons die Veranlassung zur eingehenden Untersuchung der Oxoniumsalze gegeben hat, so ist doch bis jetzt keine vollständige Klärung dieser Frage erzielt worden. Wohl die meisten Forscher neigen heute dazu, den Brückensauerstoff für die Bindung von Salz und Säure verantwortlich zu machen. Ich persönlich möchte den gegenteiligen Standpunkt vertreten.

Daß nur eines der beiden Sauerstoffatome für die Additionsreaktionen in Betracht kommt, geht aus der Zusammensetzung der $SnCl_4$- und $HClO_4$-Verbindungen der Pyrone hervor, die ganz der Zusammensetzung der Verbindungen einfacher Ketone entspricht:

$2(C_6H_5)_2CO, SnCl_4$ [1]
2 Dimethylpyron, $SnCl_4$ [1]
2 Xanthon, $SnCl_4$ [2]

$C_6H_5 . C_2H_2 . CO . C_6H_5, HClO_4$ [3]
Xanthon, $HClO_4$ [4]

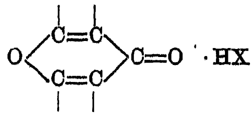
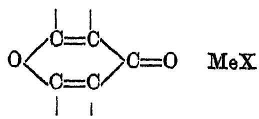
Auch die übrigen bisher bekannten Molekülverbindungen der Pyronreihe lassen sich zwanglos unter der Voraussetzung eines additionsfähigen Sauerstoffatoms formulieren.

Meine Annahme, daß dieses Sauerstoffatom der Karbonylsauerstoff ist, stützt sich zunächst auf die Tatsache, daß erfahrungsgemäß dem Karbonylsauerstoff eine bedeutend größere Affinität als dem Aethersauerstoff zukommt [5]. Dann ist zu berücksichtigen, daß wir eine Reihe von Pyronsalzen, vor allem in der Flavonreihe, kennen, die tieferfarbig als ihre Grundkörper sind. Solche Farbvertiefungen treten zwar häufig bei Ketonen, aber nach unseren bisherigen Erfahrungen nie bei Aethern auf.

Ich möchte also für die Salz- und Säureverbindungen der Pyrone die Formeln

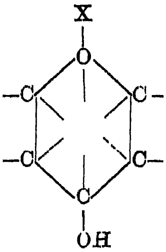
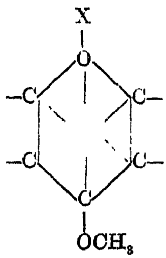
---

[1]) P. Pfeiffer, A. 383, 144, 143 [1911]. [2]) P. Pfeiffer, l. c.; Gomberg, Cone u. Kyriakides, A. 376, 233 [1910]. [3]) P. Pfeiffer, A. 412, 317 [1916]. [4]) K. A. Hofmann, Metzler u. Lecher, B. 43, 178 [1910]. [5]) Siehe z. B. die obigen Erörterungen über Salze der Methoxyketone.

 und 

vorschlagen.

Neuerdings verteidigt Hantzsch[1]) für die Pyronsalze die schon früher von Baeyer[2]) aufgestellte Formel I:

I  II  .

Er stützt sich dabei auf die weitgehende Uebereinstimmung in der Lichtabsorption der Pyronsalze einerseits und der Methoxypyroxoniumsalze (II) und der Pyridoniumsalze andererseits. Nach Hantzsch ist also, wie nach der von mir bevorzugten Formulierung, der Wasserstoff des Säuremoleküls an den Karbonylsauerstoff gebunden, der negative Rest befindet sich aber nach ihm nicht in der Bindungssphäre des Wasserstoffs, sondern in der des ätherartig gebundenen Sauerstoffs. Es taucht hier die schwierige Frage auf, ob und wann man in salzartigen organischen Verbindungen dem ionogenen negativen Rest eine bestimmte Bindungsstelle zuschreiben kann[3]).

Ein definitives Urteil läßt sich hier noch nicht fällen; das gleiche gilt für die interessante von Hantzsch geäußerte Ansicht, daß man die Säureadditionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen in zwei Klassen einteilen muß, in echte Oxoniumsalze, zu denen zum Beispiel die obigen Pyronverbindungen gehören, und in Molekülverbindungen nicht salzartigen Charakters, zu denen er die Trichloressigsäureverbindung des Aethers $CCl_3 \cdot COOH, (C_2H_5)_2O$ rechnet. In der vorliegenden Zusammenfassung organischer Molekülverbindungen mußten alle Säure- und Salzadditionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen noch gleichartig aufgefaßt werden.

b) Die Halochromieerscheinungen und ihre Gesetzmäßigkeiten.

Im vorhergehenden ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Salz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone vielfach

[1]) A. Hantzsch, B. 52, 1535 [1919]. [2]) A. Baeyer, B. 43, 2339 [1910]. [3]) Siehe z. B.: Fierz u. Köchlin, Helv. chim Act. 1, 210 [1919], C. 1919, I, 371; W. Dilthey, B. 53, 261 [1920]; P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 112, 95 [1920].

tieferfarbig als ihre Komponenten sind; die Gesetzmäßigkeiten dieser Farbvertiefungen, der sog. Halochromieerscheinungen[1]), wollen wir zunächst näher kennen lernen; dann soll eine Theorie der Halochromie entwickelt werden.

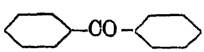
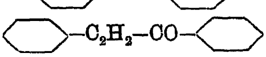
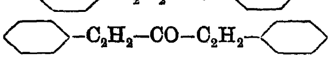
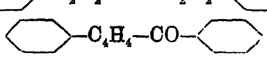
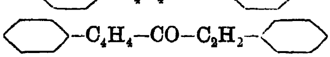
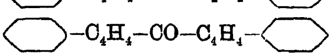
1. Einfluß der Aethylenlücke auf die Farbe.

Wie aus den folgenden Beispielen von Stobbe und Haertel[2]) hervorgeht, übt eine Vermehrung der Aethylenlücken eine ausgesprochen bathochrome Wirkung auf die Halochromieerscheinungen aus:

{ Dibenzalcyclopentanon, $CHCl_2 . COOH$		schwefelgelb
{ Dizinnamylidencyclopentanon, $CHCl_2$ COOH		orangerot
{ Dibenzalcyclopentanon, $2\,CCl_3 . COOH$		strohgelb
{ Dizinnamylidencyclopentanon, $2\,CCl_3 . COOH$		schwarz

Die von P. Pfeiffer[3]) mitgeteilte Tabelle über die Farben der Zinntetrachloridverbindungen und der Schwefelsäure- und Ueberchlorsäurelösungen einer Reihe nah verwandter Ketone läßt diesen bathochromen Effekt ebenfalls scharf hervortreten (die Perchlorate konnten nicht im festen Zustand miteinander verglichen werden, weil sie meist einen zu starken Oberflächenglanz besitzen; die Sulfate sind noch nicht im festen Zustand isoliert worden):

0.01 g Sbst, 2 ccm Eisessig, ½ ccm konz. H_2SO_4, resp. ½ ccm 70%iger $HClO_4$ [4]).

	Eigenfarbe	$SnCl_4$-Verbindung (pulv.)	$HClO_4$-Lsg.	H_2SO_4-Lsg.
	farblos	farblos	farblos	farblos
	fast farblos	gelb	grüngelb	grüngelb
	hellgelb	orangegelb	orangestichig gelb	orangestichig gelb
	gelb	orange-farben	gelborange	gelborange
	rein gelb	rotorange	satt blutrot	satt blutrot
	goldgelb	schwarz	undurchsichtig violettstichig rot	undurchsichtig violettstichig rot

Während also Benzophenon noch farblose Additionsprodukte gibt, sind die Verbindungen des Benzalazetophenons schon gelb resp. grüngelb,

[1]) Baeyer u. Villiger, B. **35**, 1190 [1902].
[2]) H. Stobbe u. R. Haertel, A. **370**, 99 [1909]
[3]) P. Pfeiffer, A. **412**, 280 [1916].
[4]) Streng genommen sollten die Lösungen stets gleichmolekulare Mengen der gelösten Stoffe enthalten; in den Pfeiffer'schen Arbeiten sind aber der Einfachheit halber gleiche Gewichtsmengen genommen worden, ohne daß dadurch die Resultate, die im wesentlichen orientierenden Charakter haben, beeinflußt werden.

die des Dibenzalazetons orangegelb resp. orangestichig gelb gefärbt. Durch Einführung von drei Aethylenlücken wird die Farbe nach rotorange resp. blutrot, von vier Aethylenlücken nach schwarz resp. undurchsichtig violettstichig rot verschoben. Hintereinandergeschaltete Aethylenlücken wirken stärker bathochrom als verteilte.

2. Einfluß der Kernsubstitution auf die Farbe[1]).

Wirkung der Alkyle.

Ueber den Einfluß der Alkyle auf die Halochromieerscheinungen liegt bisher nur wenig experimentelles Material vor. Erwähnt seien hier einige vergleichende Versuche von Stobbe und Haertel[2]), die sich auf die Wirkung des Isopropyls beziehen[3]):

Lösungsmittel	Dibenzalaceton		Dicuminalaceton		Dibenzalcyclopentanon		Dicuminalcyclopentanon	
	Farbe der Lösung	Abs. in μμ	Farbe der Lösung	Abs. in μμ	Farbe der Lösung	Abs. in μμ	Farbe der Lösung	Abs. in μμ
Trichloressigsaure. .	orangegelb	495	orangerot	557	orangegelb	515	orangerot	559
Dichloressigsaure.	gelb	434	orangegelb	520	gelb	451	orangegelb	541
Monochloressigsäure	schwach gelb	419	zitronengelb	440	schwach gelb	439	zitronengelb	460
Ameisensaure	"	418	zitronengelb	446	"	438	zitronengelb	462
Essigsaure	"	409	hellgelb	422	"	436	schwefelgelb	442
Chloroform	"	404	hellgelb	411	"	415	hellgelb	423

0 00001 Mole Keton in 5 ccm Losungsmittel.

Wir sehen also, daß das p-ständige Isopropyl ausgesprochen bathochrom wirkt; wie sich in dieser Beziehung Alkyle verhalten, die sich in o- und m-Stellung zur Aethylenlücke befinden, wissen wir noch nicht

Wirkung des Methoxyls.

Die ersten Versuche uber den Einfluß des Methoxyls auf die Farben der Salz- und Säureverbindungen rühren von Stobbe und Haertel[2])

---

[1]) Ueber die Halochromie der Aminoketone und ihrer Azylderivate siehe H. Kauffmann u. Burckhardt, B 46, 3808 [1913], vgl. auch H Fecht, B 40, 3893 [1907].

[2]) H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 93, 99 [1909].

[3]) Die spektroskop. Untersuchungen geschahen auf photographischem Wege mit Hilfe des kleinen Vogel'schen Spektrographen, bei einer Schichtdicke von 1 cm. Die Sauren waren 85 %ig. Die Angaben in μμ sind die Grenzen der am weitesten nach dem roten Ende des Spektrums sich erstreckenden Absorptionsbanden bzw -streifen.

her. Ihre Resultate decken sich, insofern sie sich auf dasselbe experimentelle Material beziehen, mit den auf breiterer Grundlage erhaltenen Ergebnissen von P. Pfeiffer[1]) und seinen Mitarbeitern, so daß es genügt, die letzteren Untersuchungen hier zu besprechen.

Zunächst einige Angaben über die Molekülverbindungen der Methoxybenzaldehyde und Methoxybenzophenone:

Methoxybenzaldehyde[2])

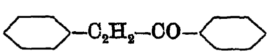
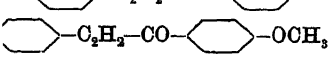
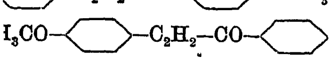
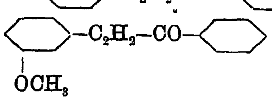
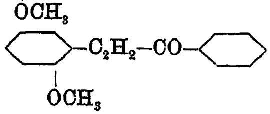
0.03 g	$SnCl_4$-Verbindung	Lösung in 5 ccm konz. H_2SO_4
o-	gelb	tiefgelb
m-	fast farblos	tiefgelb
p-	farblos	hellgelb

Methoxybenzophenone[3])

0.03 g	Lösung in 5 ccm konz. H_2SO_4
o-	orange
m-	tiefgelb
p-	tiefgelb

Dem Methoxyl kommt also dann eine besonders starke bathochrome Wirkung zu, wenn es in o-Stellung zum Karbonyl steht, in p-Stellung ist seine Wirkung viel schwächer; die m-ständige OCH_3-Gruppe schließt sich bald mehr der o-, bald mehr der p-ständigen Gruppe an.

Interessant liegen die Verhältnisse bei den Methoxychalkonen:

0 01 g Substanz	$SnCl_4$-Verbindung	Mit HCl gesättigter Eisessig 1 ccm	Konz H_2SO_4, 1 ccm
	gelb	schwachgrünstichig gelb	gelb
	gelb	gelb	orangegelb
	rotorange	orangegelb	rotorange; orangestichig gelber Ablauf
	gelb	gelb	rotorange, grünstichig gelber Ablauf
	rotorange	orangegelb	rotorange, orangestichig gelber Ablauf

In Uebereinstimmung mit dem Befund bei den Methoxybenzaldehyden nd den Methoxybenzophenonen konstatieren wir hier dann einen geringigigen Einfluß des p-ständigen Methoxyls auf die Farbe, wenn der subituierte Benzolkern in direkter Bindung mit dem Karbonyl steht. Ist

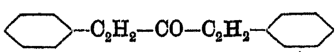
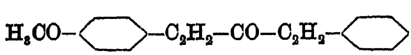
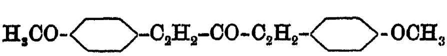
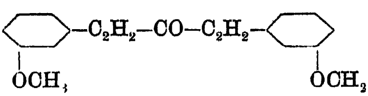
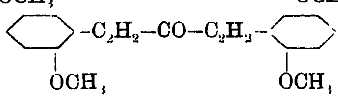
[1]) P. Pfeiffer, A. 412, 253 [1917].

[2]) Benzaldehyd selbst gibt eine farblose Verbindung mit $SnCl_4$ und löst sich ünstichig gelb in konz. H_2SO_4.

[3]) Die Lösung von Benzophenon in konz. H_2SO_4 ist nahezu farblos.

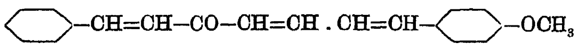
aber zwischen das Karbonyl und den substituierten Benzolkern eine Aethylenlücke eingeschaltet, so ist die Wirkung des p-ständigen Methoxyls eine ganz erhebliche; das p-ständige Methoxyl stellt sich dann vollständig der o-ständigen Gruppe an die Seite, während die m-ständige Gruppe in ihrer Wirkung hinter die o- und p-ständige zurücktritt.

Diese Verschiebung in der Bedeutung der Stellung des Methoxyls für die Halochromieerscheinungen findet ihren Abschluß bei den Methoxydibenzalazetonen.

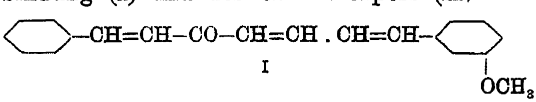
0.01 g Substanz	$SnCl_4$-Verbindung	Lsg. von H_2SO_4 in Eisessig [1]) 1 ccm	Lsg von $HClO_4$ in Eisessig [1]) 1 ccm	Eisessig mit HCl gesättigt 1 ccm
	orange-gelb	orange-stichig gelb	orange-stichig gelb	gelb
	rotorange	blutrot	blutrot	orangerot
	schwarz	undurch-sichtig bordeaux-rot	undurch-sichtig bordeaux-rot	tiefrot
	rotorange; gelb-stichiger als o-Verbg	rotorange	rotorange	gelb-orange
	rotorange	blutrot	blutrot	orangerot

Die tiefsten Farben finden wir jetzt bei der p-Dimethoxyverbindung, die wenigst tiefe beim m-Isomeren; den Uebergang zwischen beiden vermittelt die o-Verbindung.

Die Einschaltung einer zweiten Aethylenlücke zwischen Karbonyl und substituierten Benzolkern ändert den Charakter der Erscheinungen nicht weiter. So ist das Perchlorat der p-Methoxyverbindung



in Losung rotstichig violett gefärbt, während die Perchloratlösungen der m-Methoxyverbindung (I) und des Grundkorpers (II)



I

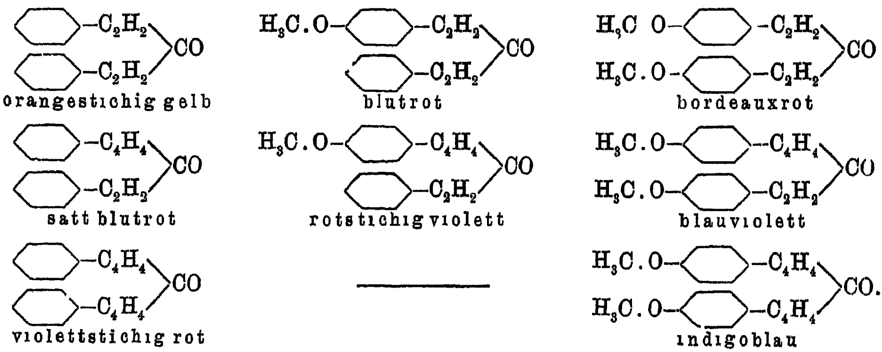


II

unter den gleichen Bedingungen nur eine satt blutrote Farbe besitzen.

[1]) 4 Tropfen 70°/oiger wss. $HClO_4$ bzw. konz. H_2SO_4 auf 1 ccm Eisessig.

Die folgende kleine Tabelle, in der die Farben der Perchloratlösungen einer Reihe ungesättigter Ketone angegeben sind, zeigt uns sehr schön die starke bathochrome Wirkung, welche p-ständigen Methoxylen dann zukommt, wenn sie sich in Benzolkernen befinden, die durch Aethylenlücken vom Karbonyl getrennt sind[1]):



Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung über die Beeinflussung der Halochromieerscheinungen durch Methoxyle besteht nach alledem in der Feststellung des maßgebenden Einflusses, den die Art der Bindung des substituierten Benzolkerns ausübt. Ist der substituierte Benzolkern direkt an Karbonyl gebunden, so hat das Methoxyl dann eine besonders starke Wirkung, wenn es sich in o-Stellung, jedoch eine besonders schwache, wenn es sich in p-Stellung zum Karbonyl befindet; das m-ständige Methoxyl schließt sich in seiner Wirkung bald mehr der o-, bald mehr der p-ständigen Gruppe an. Ist der Benzolkern durch eine oder mehrere Aethylenlücken vom Karbonyl getrennt, so verschiebt sich der bathochrome Effekt zugunsten des p-ständigen Methoxyls; die o-ständige Gruppe tritt in ihrer Wirkung hinter die p-standige zurück; die m-ständige hat nun den geringsten Einfluß.

Wirkung des Hydroxyls[2]).

Wie die folgenden Tabellen zeigen, stoßen wir bei den Oxyketonen, Oxyaldehyden und Oxysäuren auf dieselben Halochromieregeln, wie bei den Methoxyverbindungen:

---

[1]) Die Farbenangaben beziehen sich auf Lösungen von je 0,01 g Substanz in 1 ccm Eisessig, denen 4 Tropfen 70%iger $HClO_4$ zugesetzt wurden; entsprechende H_2SO_4-Lösungen haben die gleiche Farbe

[2]) P. Pfeiffer, A. 412, 286 [1916].

Oxybenzaldehyde.

	$SnCl_4$-Verbindung	H_2SO_4-Lösung	wss. KOH resp. wss. NH_3
o-	gelb	orange	gelb
m-	gelb	tiefgelb	gelb
p-	farblos	hellgelb	farblos

Oxyazetophenone.

	H_2SO_4-Lösung	wss. KOH resp. wss. NH_3
o-	tiefgelb	gelb
m-	tiefgelb	gelb
p-	farblos	farblos

Oxybenzophenone.

	H_2SO_4-Lösung	wss. NaOH resp. wss. NH_3
o-	tiefgelb	tiefgelb
m-	tiefgelb	tiefgelb, heller als bei o-
p-	blaßgelb	farblos

Oxyxanthone[1]).

	H_2SO_4-Losung	Na-Salz Farbe
1-Oxy (o-)	gelb	intensiv gelb
2-Oxy (m-)	gelb	gelb
4-Oxy (m-)	gelb	gelb
3-Oxy (p-)	fast farblos	farblos

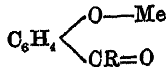
Oxyzimmtsäuren.

	H_2SO_4-Lösung	wss. KOH resp. wss. NH_3
o-	gelb	gelb
m-	blaßgelb	blaßgelb
p-	orange	gelb

Von besonderem Interesse ist dabei die Tatsache, daß sich die Oxyxanthone ganz den Oxybenzophenonen und Oxyazetophenonen anschließen, was nur dann verständlich ist, wenn man annimmt, daß sich die Addenden an den Karbonylsauerstoff und nicht etwa an den ätherartig gebundenen Brückensauerstoff anlagern (siehe auch Seite 48).

In den obigen Tabellen sind außer den Farben der $SnCl_4$- und H_2SO_4-Verbindungen auch noch die Lösungsfarben der einzelnen Oxykörper in wäßrigem Alkali und wäßrigem Ammoniak angegeben. Aus der Gegenüberstellung der Farben der Additionsprodukte und der Farben der Alkali- und Ammoniumsalze ergibt sich ohne weiteres die bemerkenswerte Tatsache, daß sich die beiden Farbenreihen weitgehend entsprechen, indem beide den gleichen Gesetzen gehorchen. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse läßt sich diese Parallelität wohl nur durch die Annahme erklären, daß in den Alkali- und Ammoniumsalzen das Metallatom resp. Ammoniumradikal koordinativ an den Karbonylsauerstoff gebunden ist, entsprechend der Formel:

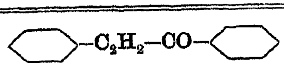
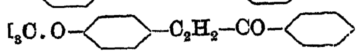
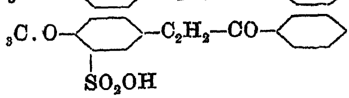
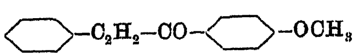
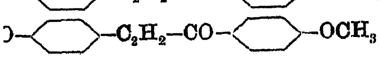
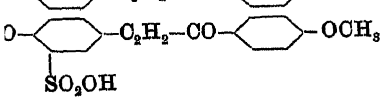
[1]) Siehe vor allem St v Kostanecki u. R. Rutishauser, B. 25, 1652 [1892].



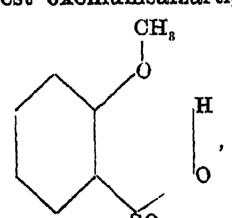
hätten es dann mit intramolekularen halochromen Verbindungen un[1]).

Wirkung des Sulfonsäurerestes.

Ueber den Einfluß der Sulfonsäuregruppe auf die Farbe der halomen Verbindungen wurden die folgenden Beobachtungen gemacht[2]):

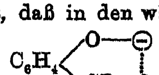
0.01 g Substanz	konz. H_2SO_4 4 ccm	Ueberchlorsäure[3]) 4 ccm
	tief grünstichig gelb	hell grünstichig gelb
	tief orangefarben	gelborange
	tief gelb, mit grünstichigem Ablauf	tief grünstichig gelb
	tief gelb, mit grünstichigem Ablauf	tief grünstichig gelb
	rotorange	tief orange
	goldgelb, mit grünstichig gelbem Ablauf	orangestichig gelb

ıigt sich also, daß der Sulfonsäurerest stark hypsochrom wirkt und den ıchromen Effekt des in demselben Kern vorhandenen Methoxyls fast ausschaltet. Diese Tatsache ist wohl so zu erklären, daß der Sulfon- - und der Methoxylrest oxoniumsalzartig aneinander gebunden sind:



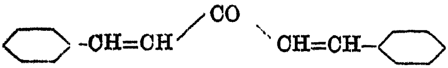
rch der farbvertiefende Charakter des Methoxyls weitgehend aufge- ı wird.

---

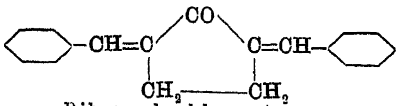
[1]) J. Lifschitz vertritt die Ansicht, daß in den wäßrigen Lösungen solcher und her Salze Verbindungen der Formel  enthalten sein können, indem gatives Elektron die Rolle eines Metallatoms übernimmt, vgl. z. B. Ph. Ch. 97, 21]. [2]) P. Pfeiffer u. Negreanu, B. 50, 1465 [1917]. [3]) Gemisch von m Eisessig und 20 ccm 70 %iger wss. $HClO_4$.

3. Einfluß von Ringschlüssen auf die Farbe.

Stobbe und Haertel [1]) haben die halochromen Verbindungen der Dibenzalazetonreihe mit denen der Dibenzalzyklopentanonreihe



Dibenzalazeton



Dibenzalzyklopentanon

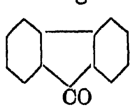
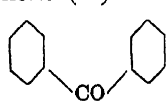
verglichen, um so den Einfluß der Fünfringbildung auf die Farberscheinungen kennen zu lernen. Sie kommen durch genauen spektroskopischen Vergleich der Verbindungen zu dem Resultat, daß die Absorption der Zyklopentanonderivate gegenüber der Absorption der korrespondierenden Derivate des Azetons um einen Betrag von rund 22 μμ nach rot hin verschoben ist.

0.00001 Mole Keton in 5 ccm Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Dibenzalazeton		Dibenzalzyklopentanon	
	Farbe der Lösung	Absorption in μμ	Farbe der Lösung	Absorption in μμ
Schwefelsäure	orangegelb	536	orangegelb	559
Phosphorsäure .	orangegelb	516	orangegelb	534
Trichloressigsäure	orangegelb	495	orangegelb	515
Dichloressigsäure .	gelb	434	gelb	451
Monochloressigsäure	schwach gelb	419	schwach gelb	439
Ameisensäure .	schwach gelb	418	schwach gelb	438
Essigsäure .	schwach gelb	409	schwach gelb	436
Chloroform . . .	schwach gelb	404	schwach gelb	415

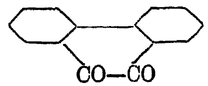
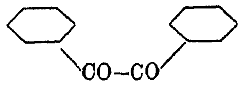
Dipiperonalazeton und Dipiperonalzyklopentanon geben ganz ähnliche Resultate.

Die bathochrome Wirkung des Ringschlusses auf die Farbtiefe der halochromen Verbindungen kommt ferner darin zum Ausdruck, daß die Additionsprodukte des (gelben) Fluorenons (I) weit tiefer farbig als die fast farblosen Verbindungen des Benzophenons (II) sind [2]):

I  II 

Auch spricht für diese Gesetzmäßigkeit, daß sich die Verbindungen des Phenanthrenchinons (III) gegenüber denen des Benzils (IV)

[1]) H. Stobbe u. R. Haertel, A. 370, 99 [1909].
[2]) Siehe z. B Kurt H. Meyer, B. 43, 157 [1910] (Nitrate der beiden Ketone).

III 
IV 

lurch ihre wesentlich tiefere Farbe auszeichnen [1]).

I. Einfluß der funktionellen Natur der CO-Verbindungen auf die Farbe [2]).

In diesem Kapitel soll die Frage erörtert werden, wie sich die Karbo-ıylverbindungen R·CO·A mit gleichem organischen Radikal R·CO—, ıber verschiedener funktioneller Natur des Restes A, in bezug auf ihre Halochromieerscheinungen zueinander verhalten; es werden dementsprechend ıolche Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide miteinander verglichen, lie derselben Verbindungsreihe angehören.

Als farbgebende Reagenzien kommen konz. Schwefelsäure, mit Chlor-vasserstoff gesättigter Alkohol und Eisessig, sowie Zinntetrachlorid in Betracht.

In der Benzoyl- und Zinnamoylreihe treten ausgesprochene Halo-hromieerscheinungen nur mit konz. Schwefelsäure auf, und zwar zeigen ıur die Aldehyde und Ketone beider Reihen mit diesem Reagens Farben-eaktionen. So lösen sich Benzaldehyd und Azetophenon in konz. Schwefel-äure gelb, Zimtaldehyd und Benzalazeton orange, während die ent-prechenden Lösungen von Benzoesäure, Benzoesäureester, Benzamid und Zimtsäure, Zimtsäureester, Zimtamid farblos sind. In der Reihe der CO-Verbindungen mit zwei Aethylenlücken

$$C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.A$$

onstatieren wir parallel hiermit folgendes: Zinnamylidenazeton gibt mit onz. Schwefelsäure eine tief orangefarbene Lösung, die Lösungen von Zinnamylidenakrylsäure und Zinnamylidenakrylsäureester in H_2SO_4 sind ur gelb gefärbt. Analoge Unterschiede treten gegen Zinntetrachlorid ınd Chlorwasserstoff auf. Während die Lösungen der Säure und des Esters in HCl-Alkohol und HCl-Eisessig fast farblos und in Benzol - $SnCl_4$ hellgelb sind, gibt das Methylketon der Reihe mit diesen Re-genzien ausgesprochene Farbvertiefungen; die betreffenden Lösungen sind ıef orangefarben.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse in der Salizyl-, o-Methoxy-enzoyl- und m-Oxybenzoylreihe. Die Farbenreaktionen der Verbindungen er Salizylreihe seien hier mitgeteilt:

---

[1]) Kurt H. Meyer, B. 41, 2568 [1908].
[2]) P Pfeiffer, A 383, 109 [1911].

	konz H_2SO_4	HCl + Eisessig und HCl + Alkohol	wäßrige KOH	wäßriges NH_3	$SnCl_4$-Verbg.
Salizylaldehyd .	orangefarben	gelb	gelb	gelb	gelb
o-Oxyazetophenon .	tiefgelb	schwach gelbstichig	gelb	gelb	—
Salizylsäure . .	farblos	farblos	farblos	farblos	—
Salizylsäureester .	farblos	farblos	farblos	farblos	—
Salizylamid . .	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos

Wir kommen also zu dem Resultat, daß die Aldehyde und Ketone den entsprechenden Säuren, Estern und Amiden in den Farbenreaktionen weit überlegen sind; die an Karbonyl gebundenen Gruppen OH, OR und NH_2 wirken gegenüber den Gruppen H und CH_3 ausgesprochen hypsochrom.

5. Farbe der Ketimin- und Aldiminsalze.

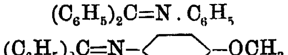
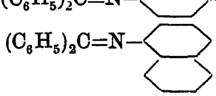
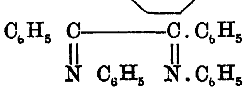
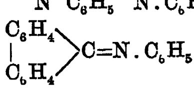
Denken wir uns in den Aldehyden und Ketonen das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch die NH- resp. NR-Gruppe ersetzt, so kommen wir zu den Iminen

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=NH \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=NR''.$$

Es ist zu erwarten, daß auch diese Verbindungen, ebenso wie die Aldehyde und Ketone, typische Halochromieerscheinungen zeigen werden. In der Tat sind die Salze

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=NH.HX \quad \text{und} \quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{N}}.HX\,,$$

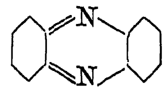
wie aus einer Arbeit von Reddelien[1]) hervorgeht, meist tieferfarbig als die Imine selbst:

Anile	Eigenfarbe	HCl-Salz	H_2SO_4-Lösung
$(C_6H_5)_2C{=}N\,.\,C_6H_5$	grüngelb	hellgelb	gelb
	gelb	goldgelb	orangegelb
	goldgelb	orangegelb	orangerot
	gelb	orangegelb	rot
	gelb	orangerot	rot

[1]) G. Reddelien, B. 47, 1355 [1914], siehe auch W. Ismailski, C. 1916, II, 251.

Anile	Eigenfarbe	HCl-Salz	H_2SO_4-Lösung
$C_6H_5.C(CH_3){=}CH{-}C(=N.C_6H_5).C_6H_5$	hellgelb	tiefgelb	orangerot
$(C_6H_5)_2C{=}N{-}C_6H_4{-}NO_2$	grüngelb	grüngelb	hellgelb.

Wir entnehmen dieser Tabelle, daß besonders schöne Halochromieerscheinungen bei dem Dianil des Benzils, dem Anil des Fluorenons und Dypnons, und dem Naphtil des Benzophenons auftreten.

Die Tatsache, daß das hellgelbe Phenazin  eine rubinrote Quecksilbernitratverbindung $C_6H_4N_2C_6H_4$, $Hg(NO_3)_2$ [1]), eine goldglänzende Silbernitratverbindung $C_6H_4N_2C_6H_4$, $AgNO_3$ [1]) und ein tiefrotes, bläulich glänzendes Perchlorat $C_6H_4N_2C_6H_4$, $2\,HClO_4$ [2]) gibt, daß das goldglänzende Eurhodin $CH_3\;C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}C_{10}H_5\;NH_2$ ein granatrotes Monohydrochlorid [3]) liefert, ist ebenfalls in das Gebiet der Halochromieerscheinungen zu rechnen. Mit den Salzen der Phenazine stehen ihrerseits die Salze der Phenylphenazoniumreihe, also die Safranine, Rosinduline, Induline usw. in naher konstitutioneller Beziehung.

Zu den halochromen Verbindungen der Imine müssen wir auch die hauptsächlich von Zincke [4]) untersuchten Salze der Anilinoanile

$$\underset{\displaystyle NHR}{CH}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle \| \atop NR}{CH},$$

der bekannten Aufspaltungsprodukte des Pyridinrings, rechnen. Während die freien Verbindungen orangegelb gefärbt sind, besitzen die Salze eine prachtvoll rote Farbe. Diese Farbvertiefung ist nur dann verständlich, wenn wir annehmen, daß die Säure in den Salzen an den Iminstickstoff gebunden ist. Eine Anlagerung der Säure an den auxochromen Aminstickstoff müßte farberhöhend wirken.

Daß die basischen Triphenylmethanfarbstoffe (Fuchsonimoniumsalze) als halochrome Salze von Iminen aufgefaßt werden können, werden wir weiter unten sehen [5]). Ebenso werden wir später noch kurz auf den

---

[1]) Beilst. III, Bd. IV, 1000

[2]) K. A. Hofmann, Metzler u. Höbold, B. **43**, 1083 [1910]

[3]) O. N. Witt, B. **18**, 1119 [1885]; B. **19**, 441 [1886].

[4]) Th. Zincke, A. **330**, 361 [1904]; **333**, 296 [1904]; **341**, 365 [1905].

[5]) Auch die Auraminsalze sind als halochrome Verbindungen aufzufassen. L. Semper, A. **381**, 234 [1911]; ebenso die Salze des Indandiondianils, W. Wislicenus u. Pfannenstiel, P. **50**, 183 [1917].

Blutfarbstoff und die Chlorophylle zu sprechen kommen, die ihrer Konstitution nach innere Komplexsalze zyklischer Imine sind.

Leider liegen noch keine systematischen Arbeiten vor, die einen Farbenvergleich entsprechend konstituierter Keton- und Iminsalze gestatten.

6. Farbe und „Basizität“.

Nachdem wir so den Einfluß von Natur und Stellung der verschiedensten Atomgruppen auf die Halochromieerscheinungen kennen gelernt haben, interessiert uns die Frage, in welcher Art und Weise die Farbe der Molekülverbindungen von der Nebenvalenzaffinität oder, wie man meist sagt, von der **Basizität** des Ketons resp. Aldehyds abhängt.

Die ersten Forscher, welche die Basizität von Ketonen, und zwar von solchen der Dibenzalazetonreihe, zahlenmäßig festzustellen versuchten, waren Baeyer und Villiger[1]. Ihre Methode beruht auf der Tatsache, daß die in Eisessig gelösten farbigen Schwefelsäureverbindungen der Ketone der Dibenzalazetonreihe durch 75%igen Alkohol hydrolytisch zerlegt werden. Aus der Quantität der bis zum Verschwinden der Halochromie verbrauchten alkoholischen Titerflüssigkeit kann die relative Basizität der Ketone, bezogen auf Dibenzalazeton = 1, berechnet werden. Wie Baeyer und Villiger selbst betonen, gibt ihr Verfahren nur grobe Annäherungswerte; sie teilen folgende kleine Tabelle mit, deren Farbenangaben und Zahlenwerte sich auf 0,1 g Dianisalazeton, resp. die äquivalente Menge eines anderen Ketons, gelöst in 5 ccm Eisessig + 1 ccm einer 10%igen Lösung von Schwefelsäure in Eisessig, beziehen:

	Dibenzalazeton	Methoxyderivate			
		mono-p-	p-p-	o-o-	m-m-
Farbe der H_2SO_4-haltigen Lösung	hellorange	dunkelorangerot	dunkelblutrot, mit auskrist Sulfat	blutrot	orangerot
Basizität	1	3,9	13,5	3,7	1,2

Das Basizitätsverhältnis von Dibenzalazeton : mono-p : pp ist also gleich 1 : 3,9 : 13,5. Wäre nun die Zunahme der Basizitat bei der Substitution von H durch OCH_3 ein additiver Vorgang, so müßte das Verhältnis 1 : 3,9 : 6,8 lauten. In Wirklichkeit nähert es sich aber der Potenzenreihe $1 : 3{,}9 : (3{,}9)^2 = 1 : 3{,}9 : 15{,}2$, ein Resultat, das um so

[1]) Baeyer u. Villiger, B. **35**, 3013 [1902].

bemerkenswerter ist, als ein ganz analoges Potenzengesetz auch für die methoxylierten Triphenylkarbinolsalze gilt.

Die Farbtiefe der halochromen Verbindungen und die Basizität der Ketone gehen nach Baeyer und Villiger einander einigermaßen parallel.

Das Baeyer-Villiger'sche Verfahren zur Basizitätsmessung der Ketone ist von Stobbe und Haertel[1]) in der Richtung abgeändert worden, daß sie das Keton in Methylazetat und überschüssiger konz. Schwefelsäure lösten und dann die tieffarbige Lösung mit Wasser bis zur Erreichung eines unveränderlichen gelben oder orangen Tons versetzten. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Wasser ist ein Maßstab für die Basizität des Ketons, bezogen auf den Grundwert für Dibenzalazeton = 1a, für Dibenzalzyklopentanon = 1b

Affinität der Ketone der Dibenzalazeton- und Dibenzalzyklopentanonreihe.

0.0002 Mole Keton, gelöst in 5 ccm Methylazetat + 1 ccm konz. H_2SO_4	Farbe der Lösung	Basizität	Verhaltnis a : b
Dibenzalazeton	orange	1,00 a	
Dicuminalazeton	scharlachrot	1,76 a	
Benzalpiperonalazeton	kirschrot	1,73 a	
Bisäthylsalizylalazeton	hellrot	1,91 a	
Benzalanisalazeton	bordeauxrot	2,37 a	
Dipiperonalazeton	blau	2,80 a	
Difuralazeton	rotviolett	3,15 a	
Dicinnamylidenazeton	blauviolett	4,16 a	
Dianisalazeton	fuchsinrot	6,00 a	
Bismethylvanillalazeton	violett	9,00 a	
Dibenzalzyklopentanon	orangerot	1,00 b	1 0,60
Dicuminalzyklopentanon	rotbraun	1,59 b	1 0,63
Benzalpiperonalzyklopentanon	bordeauxrot	1,67 b	1 0,67
Bisäthylsalizylalzyklopentanon	tiefrot	1,86 b	1 0,64
Benzalanisalzyklopentanon	erdbeerrot	2,35 b	1 0,66
Dipiperonalzyklopentanon	blau	2,46 b	1 · 0,58
Difuralzyklopentanon	rubinrot	3,25 b	1 · 0,68
Dizinnamylidenzyklopentanon	blau	3,94 b	1 0,63
Dianisalzyklopentanon	fuchsinrot	5,53 b	1 · 0,61
Bismethylvanillalzyklopentanon	blau	8,64 b	1 · 0,63

Die wesentlichen Schlußfolgerungen von Stobbe und Haertel aus diesen Versuchsergebnissen sind folgende:

1. Die Derivate des Dibenzalazetons und Dibenzalzyklopentanons, in denen Phenylwasserstoffatome durch andere Reste ersetzt sind, sind basi-

[1]) H. Stobbe u. R. Haertel, A. **370**, 99 [1909].

scher (haben mehr Affinität) als die Grundkörper. Die Substituenten lassen sich nach wachsender Wirksamkeit folgendermaßen anordnen:

Isopropyl → Dioxymethylen → Aethoxyl → Methoxyl.

Ersetzt man Phenyl durch Furyl oder Zinnamyliden, so wird die Basizität ebenfalls gesteigert.

2. Die basische Stärke der Zyklopentanonderivate beträgt durchschnittlich zwei Drittel des Wertes der Azetonderivate (Wirkung des Ringschlusses).

3. Bei αβ-ungesättigten Ketonen ist der Ersatz von Benzal durch Anisal mit einer Erhöhung der Basenstärke um durchschnittlich das 2,40fache, von Benzal durch Piperonal aber nur mit einer Erhöhung der Basenstärke um das 1,70fache verbunden. Ersetzt man einen Benzalrest durch einen Zinnamylidenrest, so verdoppelt sich die Basenstärke des betreffenden αβ-ungesättigten Ketons.

4. Zwischen der Lichtabsorption und den basischen Eigenschaften eines Ketons scheint zwar kein direkter Parallelismus zu bestehen, dennoch geht aber (bei Einführung auxochromer Gruppen) die Farbvertiefung bei den Ketonsalzen immer Hand in Hand mit gesteigerter Basenstärke der freien Ketone.

Aus einer Arbeit von Kauffmann und Kieser[1]) über die Basizität methoxylierter Ketone, die sich ganz der Untersuchung von Stobbe und Haertel anschließt, sei hier mitgeteilt, daß der basische Charakter der Chalkone durch p-Methoxyle kraftig, durch orthoständige viel schwächer und durch metaständige unwesentlich gesteigert wird.

Reddelien[2]) hat neuerdings die Stabilität der Nitrate des Benzils, Benzophenons und Benzalazetophenons miteinander verglichen Er zeigt, daß die Aethylenlücke stabilisierend wirkt, während die zweite CO-Gruppe auflockert.

7. Farbe und Natur der Addenden.

Nach Stobbe und Haertel[3]) hängt die Farbtiefe halochromer Salze ganz wesentlich von der Stärke der addierten Säure ab. Je stärker die Säure ist (je größer ihre Affinitätskonstante ist), um so tiefer ist die Farbe der Molekülverbindung:

Dibenzalazeton		Dianisalazeton·	
$C_{17}H_{14}O$, $CCl_3.COOH$	zitronengelb	$C_{19}H_{18}O_3$, $CCl_3.COOH$	zinnoberrot
$C_{17}H_{14}O$, $CHCl_2$ COOH	hellgelb	$C_{19}H_{18}O_3$, $CHCl_2$ COOH	orangegelb
Bismethylvanillalazeton.		**Benzalanisalazeton**	
$C_{21}H_{22}O_5$, CCl_3 COOH	braun	$C_{18}H_{16}O_2$, $CCl_3.COOH$	orangerot
$C_{21}H_{22}O_5$, $CHCl_2.COOH$	orangegelb	$C_{18}H_{16}O_2$, $CHCl_2$ COOH	hellorange

1) H. Kauffmann u. F. Kieser, B. **46**, 3788 [1913].

2) G. Reddelien, J. pr. Ch. [2] **91**, 213 [1915].

3) H. Stobbe u R. Haertel, A **370**, 99 [1909].

Dizinnamylidenazeton:
$C_{21}H_{18}O$, $2\,CCl_3$ COOH schwarz
$C_{21}H_{18}O$, $2\,CHCl_2.COOH$ schwarzrot.

Das gleiche Gesetz können wir auch ohne weiteres aus der auf Seite 51 mitgeteilten Tabelle über die Lösungsfarben der Ketone entnehmen.

Eine zweite Regel sagt aus, daß die sauren Salze der CO-Verbindungen tieferfarbig als die entsprechenden normalen Salze sind. So ist nach Straus[1]) Dibenzalazetonmonohydrochlorid gelb, das entsprechende Dihydrochlorid aber rot gefärbt, ferner nach Pfeiffer[2]) Piperinmonohydrochlorid kanariengelb, Piperindihydrochlorid orangefarben. Sehr schöne Beispiele dieser Art finden wir bei den von Stobbe und Haertel[3]) untersuchten normalen und sauren Dichlorazetaten und Trichlorazetaten der Dibenzalazeton- und Dibenzalzyklopentanonreihe.

Dianisalazeton:	Dianisalzyklopentanon:
$C_{19}H_{18}O_3$, $CHCl_2$ COOH orangegelb	$C_{21}H_{20}O_3$, $CHCl_2.COOH$ orangegelb
$C_{19}H_{18}O_3$, $2\,CHCl_2.COOH$ orangerot	$C_{21}H_{20}O_3$, $2\,CHCl_2.COOH$ scharlachrot

Dipiperonalzyklopentanon
$C_{21}H_{16}O_5$, $CCl_3.COOH$ orange
$C_{21}H_{16}O_5$, $4\,CCl_3.COOH$ schwarz.

Der Farbvertiefung der „normal" zusammengesetzten Ketonsalze durch weitere Anlagerung von Säure stellt sich ganz die Farbvertiefung der normalen Salze durch Metallsalzaddition an die Seite:

$(C_6H_5\ CH{=}CH)_2C{=}O{-}HCl$ [1]) gelb
↗ $(C_6H_5\ CH{=}CH)_2C{=}O\ \ HCl\ \ HgCl_2$ [1]) orangefarben
→ $(C_6H_5\ CH{=}CH)_2C{=}O\ \ HCl.SnCl_4$ [4]) zinnoberrot
↘ $(C_6H_5\ CH{=}CH)_2C{=}O\ \ HCl\ \ HCl$ [1]). rot

Auf die Bedeutung dieses Parallelismus für die Theorie der Salze mit überschüssigen Säuremolekülen wurde schon weiter oben hingewiesen.

Im Gegensatz zu der bathochromen Wirkung der Addition von Metallsalz und Säure an ein „normales" Ketonsalz steht die hypsochrome Wirkung der Bindung von Wasser an eine solche Verbindung. So geben nach Stobbe und Haertel[3]) das orangerote Dichlorazetat des Dianisalazetons $C_{19}H_{18}O_3$, $2\,CHCl_2 \cdot COOH$ und das granatrote Trichlorazetat des Dianisalzyklopentanons $C_{21}H_{20}O_3$, $2\,CCl_3 \cdot COOH$ orangegelbe Dihydrate. Aus der Beobachtung von Kurt H. Meyer[5]), daß das grüne Additionsprodukt von $SnCl_4$ an Phenanthrenchinon an der Luft rot wird, dann im Exsikkator wieder die ursprüngliche grüne Farbe annimmt, und der Beobachtung von Pfeiffer[6]), daß die schön gelb ge-

[1]) F. Straus, B. **37**, 3277 [1904]. [2]) P. Pfeiffer, A. **383**, 106 [1911]. [3]) H. Stobbe u. R. Haertel, A. **370**, 99 [1909]. [4]) Rosenheim u. Levy, B. **37**, 3669 [1904]. [5]) K. H. Meyer, B. **41**, 2568 [1908]. [6]) P. Pfeiffer, A. **383**, 131 [1911].

färbte $SnBr_4$-Verbindung des Salizylaldehyds $SnBr_4$, 2 $C_6H_4(OH)CHO$ ein farbloses Dihydrat gibt, folgt, daß die Hydratisierung der Metallsalzverbindungen dem gleichen Gesetz gehorcht.

c) Theorie der Halochromieerscheinungen[1]).

Eine recht einfache Erklärung der Halochromieerscheinungen ist von P. Pfeiffer[2]) gegeben worden; sie beruht auf folgendem Gedankengang:

Bei der Einwirkung von Metallsalzen und Säuren auf Aldehyde und Ketone lagert sich das Salz- resp. Säuremolekül an das Sauerstoffatom der Karbonylgruppe an:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>\!C{=}O \quad MeX \qquad\qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>\!C{=}O \quad HX;$$

das hat zur Folge, daß nur an diesem Atom Absättigung von Affinitätsbeträgen stattfindet. Dem Addenden steht nun zunächst die geringe Affinität, Residualaffinität, der am Sauerstoff vorhandenen Partialvalenz zur Verfügung. Nachdem diese abgesättigt ist, wird im allgemeinen, nach den starken Wärmetönungen bei den Additionsreaktionen zu schließen, noch darüber hinaus Affinität des Sauerstoffatoms beansprucht, so daß dann notwendigerweise am Kohlenstoffatom der Karbonylgruppe freie Affinität auftreten, bzw. die dort schon vorhandene freie Affinität verstärkt werden muß; der Karbonylkohlenstoff wird auf diese Weise mehr oder weniger ungesättigt, nähert sich also in einem größeren oder geringeren Grade dem dreiwertigen Zustand, etwa dem Zustand, wie er dem Zentralatom des Triphenylmethyls zukommt. Symbolisch können wir das folgendermaßen ausdrücken:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>\!\underset{\downarrow}{C}{=}O \quad MeX \qquad\qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\!>\!\underset{\downarrow}{C}{=}O \quad HX$$

Die Entstehung solch ungesättigter Einzelkohlenstoffatome ist nun die Ursache der Halochromieerscheinungen; diese ungesättigten Atome schließen sich als chromophore Einzelatome den farbgebenden Gruppen C=C, C=O, N=O usw. an, deren chromophore Natur ja ebenfalls durch ihren ungesättigten Charakter bedingt wird.

Eine Stütze dieser Halochromietheorie bilden die von Schlenk[3]) so eingehend untersuchten Metallverbindungen der Ketone, die Metallketyle. Die einfachsten Metallketyle besitzen nach Schlenk die Formel

[1]) Siehe auch die Theorie von Kauffmann, der die Annahme der Valenzzersplitterung zugrunde liegt; z. B. B. **46**, 3788 [1913]

[2]) P. Pfeiffer, A. **376**, 292 [1910]; **383**, 92 [1911]; **412**, 253 [1917].

[3]) Schlenk u. Weickel, B. **44**, 1182 [1911]; Schlenk u. Thal, B. **46**, 2840 [1913].

$R_2\overset{\text{III}}{\underset{|}{C}}-OK$; sie enthalten also ein dreiwertiges Kohlenstoffatom, dessen chromophore Natur die tiefe Farbe der Verbindungen bedingt.

Vergleicht man nun diese Formel der Metallketyle mit der weiter oben für die Metallsalzverbindungen der Ketone angegebenen Formulierung, so erkennt man ohne weiteres die nahe konstitutionelle Verwandtschaft beider Körperklassen; bei beiden Verbindungsreihen ist das Metallatom an den Karbonylsauerstoff gebunden, und bei beiden lassen sich die Farbenerscheinungen auf den ungesättigten Karbonylkohlenstoff zurückführen.

Daß das Metallatom in den Metallsalzverbindungen durch eine Nebenvalenz, in den Metallketylen aber durch eine Hauptvalenz an den Karbonylsauerstoff gebunden ist, spricht nicht gegen die Analogie der beiden Verbindungsreihen, da ja zwischen den beiden Valenzarten kein prinzipieller Unterschied besteht. Den Uebergang von den Metallketylen der Formel $R_2\underset{|}{C}-O-Me$ zu den Metallsalzverbindungen $R_2\underset{\downarrow}{C}=O \cdot MeX$ vermitteln die von Schlenk beschriebenen Metallketyle, welche auf ein Atom Kalium zwei Moleküle Keton enthalten:

2 Chromon, K — tief orangerot 2 Xanthon, K. — tiefblau

Schlenk erteilt ihnen die additive Formel $R_2\underset{|}{C}-OK + R_2C=O$. Da aber nicht einzusehen ist, warum die beiden Ketonmoleküle verschiedenartig gebunden sein sollten, so scheint die folgende Schreibweise[1] $\begin{matrix} R_2C=O \\ R_2C=O \end{matrix}\ K$, nach der die Affinität des Kaliumatoms gleichmäßig durch die beiden Karbonylsauerstoffatome abgesättigt wird, mehr Berechtigung zu haben; sie laßt die Beziehungen zwischen Metallketylen und halochromen Verbindungen recht einfach hervortreten:

$$\begin{matrix} O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C=O \\ O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C=O \end{matrix} \cdot K \qquad \begin{matrix} O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C=O \\ O{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C=O \end{matrix}\ SnCl_4$$

Xanthon-kalium Xanthon-zinntetrachlorid

Auf Grund der Bestimmung zahlreicher Absorptionsspektren haben in letzter Zeit Lifschitz und Lourié[2]) Stellung zur Pfeiffer'schen Halochromietheorie genommen. Sie akzeptieren in ihrer Arbeit den

[1]) Der Uebersichtlichkeit halber ist in dieser Formel die übliche Schreibweise der CO-Lücke nicht verändert worden; wir haben eben kein Mittel um Zwischenstufen zwischen $>C=O \cdot$ und $>\underset{|}{C}-O-$ in den Formeln zum Ausdruck zn bringen.

[2]) J. Lifschitz u. H. Lourié, Z. wiss. Phot. **16**, 269 [1917], C. **1917**, II, 357.

Pfeiffer'schen Gedanken, daß in den Molekülverbindungen der Aldehyde, Ketone usw., bedingt durch die einseitige Affinitätsabsättigung am Karbonylsauerstoff, chromophore Einzelkohlenstoffatome vorhanden sind.

Nach Lifschitz und Lourié geben die farbigen Molekülverbindungen der Ketone, sowohl die der aliphatischen wie die der aromatischen Reihe, scharfe Absorptionsbanden, während die gewöhnlichen farbigen organischen Verbindungen (mit Ausnahme der Farbstoffe) verwaschene, breite, wenig tiefe Banden liefern. Diese breiten, verwaschenen Banden werden durch Uebereinanderlagerung nahe beieinander liegender Frequenzen hervorgerufen; derartige Frequenzen sind aber für gewöhnliche farbige Verbindungen durchaus verständlich, da diese im Chromophor mindestens zwei ungesättigte Atome, also auch mindestens zwei optische Resonatoren haben. Die schmalen Banden bei den farbigen Molekülverbindungen weisen nach Lifschitz und Lourié unbedingt darauf hin, daß ungestört schwingende Einzelresonatoren vorhanden sind, die chromophoren Einzelatomen zukommen.

Die Pfeiffer'schen Formeln, nach denen das C-Atom desjenigen Karbonyls, welches den Addenden trägt, als chromophores Einzelatom zu betrachten ist, fassen die Autoren als erste Annäherungsformeln auf; die einzelnen im Molekül vorhandenen ungesättigten Gruppen wirken nach ihnen aufeinander ein und können so sekundär einem anderen Atom chromophoren Charakter verleihen. Einen ähnlichen Gedanken hat auch P. Pfeiffer ausgesprochen.

Inwieweit lassen sich nun mit Hilfe dieser Halochromietheorie die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten, die wir für die Farben der Salz- und Säureverbindungen kennen gelernt haben, erklären? [1])

Eine recht einfache Deutung erfährt die Tatsache, daß die Salz- und Saureverbindungen der Aldehyde und Ketone immer tieferfarbig als die entsprechenden Verbindungen der Säuren, Ester und Amide sind. Der ungesättigte Zustand der Karbonyl-Kohlenstoffatome in den Molekulverbindungen

$$\overset{\displaystyle A}{\underset{|}{}}\hspace{-0.5em}\text{R—C=O MeX} \quad \text{und} \quad \overset{\displaystyle A}{\underset{|}{}}\hspace{-0.5em}\text{R—C=O HX}$$

wird wesentlich mitbedingt durch die chemische Natur der Radikale R und A. Es kann also der Fall eintreten, daß die Radikale A einen größeren oder geringeren Teil der bei der Bildung der Additionsprodukte primär entstehenden freien Affinitätsbeträge für sich beanspruchen, wodurch natürlich die Farbenerscheinungen zurückgedrängt werden. Nun wissen wir, daß die Sauerstoff- und Stickstoffatome der Radikale OH, OR,

[1]) Siehe auch die interessanten Ausführungen von Reddelien, J. pr. Ch. [2] 91, 213 [1915]; B. 47, 1355 [1914].

NH_2, NR_2 usw. mehr oder weniger ungesättigt sind (Bildung von Oxonium- und Ammoniumsalzen). Dementsprechend ist zu erwarten, daß gerade die Additionsprodukte der Säuren, Ester und Amide, bedingt durch sekundäre Absättigung von Affinitätsbeträgen zwischen den Karbonyl-C-Atomen und den O- bzw. N-Atomen der Gruppen OH, OR und NH_2, relativ gesättigte Karbonyl-Kohlenstoffatome enthalten:

$$\overset{OH}{R{=}C{=}O}\ \ MeX \qquad \overset{OR}{R{-}C{=}O}\ \ MeX \qquad \overset{NH_2}{R{-}C{=}O}\ \ MeX,$$

so daß sie, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, nicht so tieffarbig sein können, wie die analogen Verbindungen der Aldehyde und Ketone:

$$\underset{\downarrow}{\overset{H}{R{-}C{=}O}}\ \ MeX \quad \text{und} \quad \underset{\downarrow}{\overset{R'}{R{-}C{=}O}}\ \ MeX.$$

Die Gesetzmäßigkeit, daß die Säureverbindungen eine um so tiefere Farbe haben, je stärker die Säure ist, läßt sich folgendermaßen erklären: Nach der Arrhenius'schen Dissoziationstheorie sind die Säuren um so weitgehender elektrolytisch dissoziiert (in wäßriger Lösung), je stärker sie sind. Mithin wird in den relativ starken Säuren das saure Wasserstoffatom relativ locker gebunden sein, also einen verhältnismäßig großen Betrag an freier Affinität besitzen. Die Folge wird sein, daß sich bei der Bildung von Molekülverbindungen die Säuren im allgemeinen um so fester an den Karbonyl-Sauerstoff binden, also um so mehr Affinität dieses Atoms für sich beanspruchen werden, je stärker sie sind. Starkere Säuren werden also ungesättigtere Karbonyl-Kohlenstoffatome und somit tiefere Farben erzeugen als schwächere [1]).

Addieren wir an den negativen Rest X der Säureverbindung

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O \quad HX$$

ein Säure- oder Metallsalzmolekül, gehen wir also zu den sauren Salzen

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O \quad HX.HX$$

resp. Doppelsalzen

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O \quad HX\ MeX,$$

über, so wird ein bestimmter Betrag der Affinität des Restes X verbraucht, mithin die Bindung zwischen H und X gelockert, und das H-Atom relativ reich an freier Affinität. Folglich werden die Moleküle HX...A mehr Affinität des Karbonyl-Sauerstoffatoms absättigen als die einfachen Moleküle HX, so daß im allgemeinen die ersteren tiefere

[1]) Eine Erklärung auf Grund der Werner'schen Dissoziationstheorie ist ebenfalls leicht zu geben.

Farbenerscheinungen hervorrufen werden als die letzteren Moleküle. Gerade dieses Resultat hat aber das Experiment ergeben.

Die Tatsache, daß die halochromen Verbindungen



noch Wasser- und Benzolmoleküle[1]) aufnehmen können, bedarf keiner weiteren Erklärung. Die hypsochrome Wirkung dieser Addition ist eine einfache Folge der mehr oder weniger weitgehenden Absättigung des Karbonyl-Kohlenstoffs[2]):



tieffarbig — weniger tieffarbig

Den Einfluß von Zahl und Lage der Aethylenlücken und Methoxyle auf die Halochromieerscheinungen, und die Beziehungen zwischen der Basizität der Ketone und der Farbe ihrer Anlagerungsprodukte theoretisch abzuleiten, ist noch nicht möglich. Dazu sind unsere Kenntnisse über die Affinitätsverteilung in ungesättigten organischen Molekülen noch viel zu gering.

Im folgenden sollen die wichtigsten Salz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone noch kurz systematisch zusammengefaßt werden.

d) Additionsprodukte der Aldehyde.

Die bisher dargestellten, wenig zahlreichen Verbindungen aliphatischer Aldehyde mit Säuren und Salzen leiten sich vom Azetaldehyd, Chloral und Bromal ab:

$CH_3 CHO, SbCl_5$ [3])	$CCl_3 CHO, HCl$ [5])	$CCl_3 CHO, CH_3 COONa$ [6])
$2 CH_3 . CHO, ThCl_4$ [4])	$CCl_3 CHO, HBr$ [5])	$CBr_3 . CHO, HBr$ [5]);

den Uebergang dieser Verbindungen zu denen der aromatischen Reihe vermitteln die Furfurol-Additionsprodukte:

$2(C_4H_3O)CHO, SnCl_4$ [7])
$3(C_4H_3O)CHO, H_3Fe(CN)_6$ [8])
3 oder $4(C_4H_3O)CHO, H_4Fe(CN)_6$ [8]).

Von den Säure- und Salzverbindungen des Benzaldehyds und Zimtaldehyds:

---

[1]) P. Pfeiffer, A. **383**, 117 [1911]

[2]) Diese Formeln ternarer Molekulverbindungen eroffnen uns die Aussicht auf die Deutung mancher katalytischer Reaktionen (siehe das Kapitel uber Katalyse).

[3]) Rosenheim u Stellmann, B. **34**, 3380 [1901].

[4]) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. a Ch. **35**, 449 [1903].

[5]) Vorländer, A. **341**, 21 u. 22 [1905]. [6]) Beilst. III, Bd. I, 930.

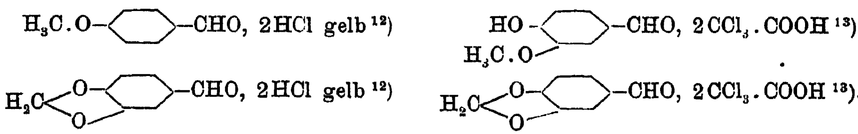
[7]) P. Pfeiffer, A **376**, 297 [1910].

[8]) F. Wagener u. B. Tollens, B. **39**, 410 [1906].

$C_6H_5.CHO, HBr$ [1]	$C_6H_5.CHO, (CCl_3.COO)_2HK$ [6]
$C_6H_5.CHO, HNO_3$ [2]	$C_6H_5.CHO, (CBr_3.COO)_2HK$ [6]
$C_6H_5.CHO, H_3PO_4$ [3]	$2C_6H_5.CH{=}CH.CHO, HOOC.COOH$ [5]
$C_6H_5.CHO, CCl_3.COOH$ [4]	
$3C_6H_5.CHO, MgBr_2$ [8]	$2C_6H_5.CHO, SnCl_4$ [11]
$6C_6H_5.CHO, MgJ_2$ [8]	$2C_6H_5.CHO, SnBr_4$ [11]
$C_6H_5.CHO, HgCl_2$ [7]	$C_6H_5.CHO, SbCl_5$ [10]
$C_6H_5.CHO, SbCl_3$ [9]	
$C_6H_5.CHO, SbBr_3$ [9]	

verdienen die Vereinigungen mit den sauren Alkalisalzen der Trichlor- und Tribromessigsäure, ferner die Vereinigungen mit Zinntetrachlorid, Zinntetrabromid, Antimonpentachlorid und Magnesiumjodid besondere Erwähnung. Die $SnCl_4$-, $SnBr_4$- und $SbCl_5$-Verbindungen müssen wir nach unseren früheren theoretischen Erörterungen als reine Anlagerungsverbindungen der Formeln $[SnA_2X_4]$ und $[SbAX_5]$ auffassen, während der MgJ_2-Verbindung die Einlagerungsformel $[Mg(\ldots A)_6]X_2$ zukommt.

Interessante anomale Oxoniumsalze aromatischer Aldehyde sind die folgenden:



e) Additionsprodukte der Ketone.

1. Verbindungen aliphatischer Ketone.

Am eingehendsten ist das Additionsvermögen des Azetons untersucht worden. Schon die einfachsten anorganischen Säuren, wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Salpetersäure vermögen mit Azeton charakteristische Oxoniumsalze zu geben:

$2(CH_3)_2CO, 5HCl$	F. = –85° [14]	$2(CH_3)_2CO, HJ$	F = –18° [14]
$(CH_3)_2CO, HBr$	F. = –4° [14] [16]	$(CH_3)_2CO, HNO_3$	F = –18° [15]

Diesen Säureadditionen schließen sich die Halogenverbindungen:

$(CH_3)_2CO, Cl_2$	F = –54° [16]	$(CH_3)_2CO, Br_2$	F. = –8° [16],

[1]) D. Vorländer, A **341**, 18 [1905]. [2]) A. Shukow u. F Kassatkin, C **1909**, I, 1761. [3]) Beilst III, Bd *III, 4. [4]) Kendall u Gibbons, Am. Soc **37**, 149 [1915]; C **1915**, I, 1258. [5]) Baeyer u. Villiger, B. **35**, 1211 [1902] [6]) Koboseff, C. **1903**, II, 1238, F. 35°. [7]) Stollé, B. **35**, 1591 [1902]. [8]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1838. [9]) Menschutkin, C **1913**, I, 805 [10]) Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3377 [1901]. [11]) P Pfeiffer, A. **376**, 296 [1910]. [12]) Vorländer, A. **341**, 19 [1905]. [13]) Kendall u. Gibbons, l c. [14]) Archibald u. Mc. Intosh, Soc. **85**, 919 [1904]; C. **1904**, II, 300, 585. [15]) Mc. Intosh, Am Soc. **27**, 1013 [1905]; C. **1905**, II, 960. [16]) Maaß u. Mc Intosh, Am. Soc. **34**, 1273 [1912]; C. **1913**, I, 695.

ferner die Additionsprodukte saurer Salze [1]):

$(CH_3)_2CO,\ (CCl_3.COO)_2HK$ — $(CH_3)_2CO,\ 4(CCl_3.COO)_2H(NH_4)$

$2(CH_3)_2CO,\ (CCl_3.COO)_2HK$ — $(CH_3)_2CO,\ 3(CCl_3.COO)_2H(NH_4)$ usw.

an. Außerdem kennen wir eine ganze Reihe von Vereinigungen des Azetons mit anorganischen Salzen, von denen hier einige aufgezählt seien:

$3(CH_3)_2CO,\ CaCl_2$ [2])
$3(CH_3)_2CO,\ MgBr_2$ [3])
$6(CH_3)_2CO,\ MgJ_2$ [3])

$2(CH_3)_2CO,\ ThCl_4$ [6])
$(CH_3)_2CO,\ SbCl_5$ [7])

$9(CH_3)_2CO,\ CoJ_2,\ 2NaJ$ [4])
$3(CH_3)_2CO,\ 2AgJ,\ NaJ$ [5])
$2(CH_3)_2CO,\ 2AgJ,\ RbJ$ [5])

$(CH_3)_2CO,\ KOH$ [8]).

Bemerkenswert sind besonders die Azetonate der Doppeljodide.

Daß auch ungesättigte aliphatische Ketone sowie Diketone Metallsalze und Säuren zu addieren vermögen, zeigen uns die Verbindungen:

$(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}C(CH_3)_2,\ 2HBr$ [9])
$2(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}C(CH_3)_2,\ SnCl_4$ [10])

$CH_3.CO\ CH_2.CO.CH_3,\ AlBr_3$ [11])
$CH_3.CO\ CH_2.CO.CH_3,\ (CCl_3.COO)_2HK$ [1])
$CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5,\ SbCl_5$ [12]),

denen wir noch die Additionsprodukte des Azetessigesters

$CH_3\ CO.CH_2\ COOC_2H_5,\ SnCl_4$ [12]) — $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5,\ HSbCl_6$ [12]) usw.

an die Seite stellen wollen.

2. Verbindungen alizyklischer Ketone.

Es sind hier nur einige Verbindungen des Japankampfers $C_{10}H_{16}O$ und des Santonins $C_{15}H_{18}O_3$ zu erwähnen.

$C_{10}H_{16}O,\ HJ$ [13]) F. 29—30°
1) 2) $C_{10}H_{16}O,\ HNO_3$ [13]) F. 24° u. 22°
$C_{10}H_{16}O,\ Br_2$ [14])
$C_{10}H_{16}O,\ H_3PO_4$ [13]) F 29°
$2C_{10}H_{16}O,\ H_3Co(CN)_6,\ 2H_2O$ [14])
$C_{10}H_{16}O,\ BF_3$ [15])

$C_{15}H_{18}O_3,\ HNO_3$ [16])
$2C_{15}H_{18}O_3,\ HBr_3$ [16])
$2C_{15}H_{18}O_3,\ HSnBr_5$ [16])
$2C_{15}H_{18}O_3,\ HSbCl_6$ [16]).

Die Oxoniumsalze des Santonins entsprechen fast alle der Formel:

$$2C_{15}H_{18}O_3,\ HX.$$

---

[1]) Koboseff, C. **1903**, II, 1238. [2]) W Jacobs, C **1915**, I, 1255. [3]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1838 [4]) Cambi, C **1907**, I, 1531. [5]) E. Marsh u. Rhymes, Soc **103**, 781 [1913]; C. **1913**, II, 751. [6]) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z a Ch **35**, 451 [1903]. [7]) Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3377 [1901] [8]) Vaubel, J. pr. [2] **43**, 599 [1891]. [9]) Vorländer u. Hayakawa, B. **36**, 3528 [1903]. [10]) P. Pfeiffer, A. **383**, 143 [1911]. [11]) Elmer P. Kohler, Am. **27**, 241 [1902]; C. **1902**, I, 1291. [12]) Rosenheim, Loewenstamm u Singer, B **36**, 1833 [1903]. [13]) Shukow u. Kassatkin, C **1909**, I, 1760; Fleischer u. Kekulé, B. **6**, 936 [1873]. [14]) Baeyer u. Villiger, B. **34**, 2694 [1901]. [15]) Fr. Landolph, J. **1878**, 640. [16]) E. Wedekind u Koch, B. **38**, 421, 429 [1905].

3. Verbindungen aromatischer Ketone.

Ueber diese Verbindungen ist schon eingehend bei der Erörterung der Halochromieerscheinungen berichtet worden. An dieser Stelle sollen nur noch einige Oxoniumsalze spezieller Art erwähnt werden. Von Interesse sind zunächst die von Reddelien [1]) untersuchten Nitrate:

$C_6H_5.CO.CH_3$, HNO_3 farblos

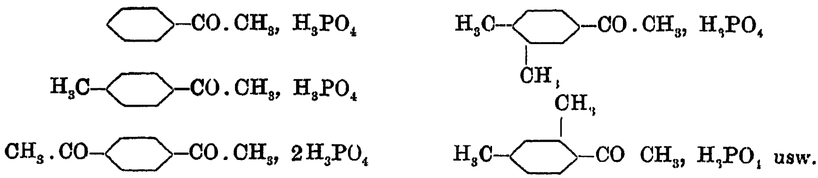
$C_6H_5.CO.C_6H_5$, HNO_3 schwach gelblich [2])

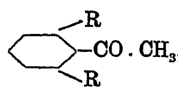
$C_6H_5.CO.CO\,C_6H_5$, HNO_3 intensiv gelb

C_6H_4 | C_6H_4 >CO, HNO_3 orangerot [2]).

Diese Additionsverbindungen bilden die erste Reaktionsstufe bei der Nitrierung der Ketone.

Dann sei noch auf die von Klages [3]) studierten Phosphate

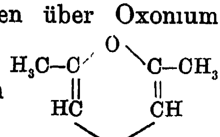


hingewiesen. An oo-disubstituierte Ketone,  Phosphorsäure anzulagern gelingt nicht. Hier liegt eine typische sterische Hinderung bei Additionsreaktionen vor, die uns um so mehr interessiert, als die sterischen Hinderungen bei der Bildung von Estern, Oximen usw. wahrscheinlich ebenfalls auf Erschwerung primärer Additionsvorgänge zurückzuführen sind.

Auch die von Perkin [4]) dargestellten Salz- und Säureverbindungen des Benzanthrons und seiner Oxyderivate verdienen besondere Erwähnung:

$(C_{17}H_{10}O)_2HFeCl_4$ rot	$(C_{17}H_{10}O)_2SnCl_4$ hellrot	$(C_{17}H_{10}O)_2H_2PtCl_6$ ziegelrot usw

4. Verbindungen der Pyrone.

Wohl mitbedingt durch die Tatsache, daß Collie und Tickle ihre grundlegenden Untersuchungen über Oxoniumsalze mit einem Pyronkörper, dem Dimethyl-γ-pyron  durchgeführt haben, sind gerade die Pyrone in der Folgezeit eingehend auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht worden. Es gelang zahlreiche Salz- und Säureverbindungen

[1]) G. Reddelien, J. pr. [2] **91**, 213 [1915]. [2]) Kurt H. Meyer, B. **43**, 157 [1910]. [3]) A. Klages, B. **32**, 1549 [1899]. [4]) A. G. Perkin, C. **1920**, III, 483.

der Pyrone darzustellen, deren Konstitution wir uns nach den früheren Erörterungen so vorzustellen haben, daß die Addenden an den Karbonyl-Sauerstoff, und nicht etwa an den Aether-Sauerstoff gebunden sind.

Daß schon γ-Pyron selbst Oxoniumsalze gibt, zeigen die folgenden Verbindungen:

$3\,C_5H_4O_2,\ HAuCl_4$ [1]
$2\,C_5H_4O_2,\ HAuCl_4$ [1]
$4\,C_5H_4O_2,\ H_2PtCl_6$ [2]

$1\,C_5H_4O_2,\ H_2C_2O_4$ [1]
$3\,C_5H_4O_2,\ H_2C_2O_4$ [1],

von denen die Mehrzahl „überschüssige" Ketonmoleküle enthält.

Gegen 40 Additionsprodukte leiten sich von dem leicht zugänglichen Dimethyl-γ-pyron ab. Wir kennen hier „normal" zusammengesetzte Oxoniumsalze:

$C_7H_8O_2,\ HCl,\ 2\,H_2O$ [3]
$C_7H_8O_2,\ HNO_3$ [3]

$C_7H_8O_2,\ CH_3.CH{=}CH\ COOH$ [4]
$C_7H_8O_2,\ C_6H_5.COOH$ [4],

Oxoniumsalze mit „überschüssigen" Säuremolekülen:

$C_7H_8O_2,\ 2\,HCl$ [5]
$C_7H_8O_2,\ 4\,HBr$ [6]

$C_7H_8O_2,\ 2\,CCl_3.COOH$ [4]
$C_7H_8O_2,\ 2\,CBr_3.COOH$ [7]

$C_7H_8O_2,\ 2\,H.COOH$ [4]
$2\,C_7H_8O_2,\ 3\,H\ COOH$ [4] usw

sowie auch ein Salz mit „überschüssigem" Ketonmolekül:

$2\,C_7H_8O_2,\ CBr_3.COOH$ [7].

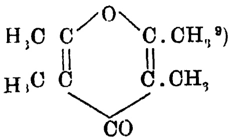
Ferner haben sich einige Salzverbindungen darstellen lassen:

$C_7H_8O_2,\ HgCl_2$ [5]
$2\,C_7H_8O_2,\ SnCl_4$ [8]

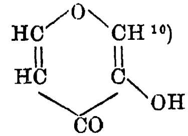
$2\,C_7H_8O_2,\ ZnCl_2$ [5]
$2\,C_7H_8O_2,\ ZnBr_2$ [5]

Sichtbare Halochromieerscheinungen treten bei allen diesen Verbindungen nicht auf; sie sind sämtlich farblos, absorbieren also im ultravioletten Teil des Spektrums.

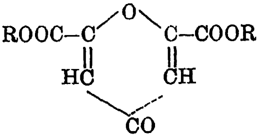
Daß Tetramethylpyron



, Pyromekonsäure



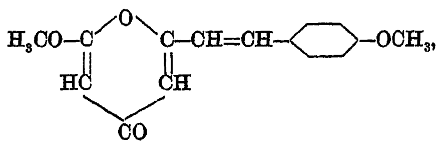
Chelidonsäureester [11]



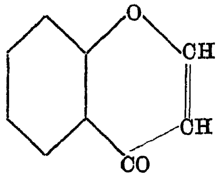
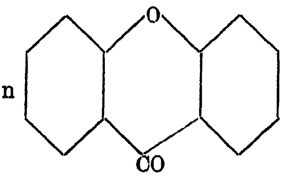
und Yangonin, ein Bestandteil der Kawawurzel [12]):

---

[1]) Willstätter u. Pummerer, B 37, 3740 [1904]. [2]) Werner, A. 322, 312 [1902]. [3]) Collie u. Tickle, Soc. 75, 710 [1899]; C. 1899, II, 370. [4]) Kendall, Am Soc. 36, 1222 [1914]; C 1914, II, 406. [5]) Gomberg u. Cone, A. 376, 225—27 [1910]. [6]) Mc. Intosh, Am. Soc. 32, 542 [1910]; C. 1910, I, 1724. [7]) Plotnikow, C. 1908, I, 2042. [8]) P. Pfeiffer, A. 383, 143 [1911]. [9]) Beilst III, Bd. *III, 543. [10]) Beilst. III, Bd. I, 626. [11]) Willstätter u. Pummerer, B. 37, 3749 [1904]. [12]) Borsche u. Gerhardt, B. 47, 2910 [1914].

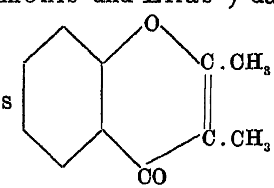


sich dem Pyron und Dimethylpyron ganz an die Seite stellen, sei nur erwähnt.

Wichtiger aber ist die Tatsache, daß auch die Benzo-γ-Pyrone, Chromon  und Xanthon , sowie ihre zahlreichen Derivate typische Oxoniumsalze und Metallsalzverbindungen geben.

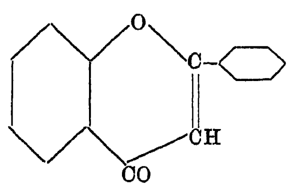
Beim Chromon selbst kennen wir die Salze:

$C_9H_6O_2$, HCl [1])	$2\,C_9H_6O_2$, H_2PtCl_6 [2])
$C_9H_6O_2$, HBr [1])	$3\,C_9H_6O_2$, H_3ZnCl_5 [1]).

Ihnen schließen sich die in letzter Zeit von Simonis und Elias [3]) dargestellten Verbindungen des Dimethylchromons  an:

$C_{11}H_{10}O_2$, HCl	$2\,C_{11}H_{10}O_2$, UO_2Cl_2
$2\,C_{11}H_{10}O_2$, HCl, $2\,H_2O$	$2\,C_{11}H_{10}O_2$, $HAuCl_4$, H_2O
$C_{11}H_{10}O_2$. $HgCl_2$	$2\,C_{11}H_{10}O_2$, H_2PtCl_6, $2\,H_2O$ usw

Platinchlorwasserstoffsaure Salze alkylierter Chromone sind von Ruhemann [2]) beschrieben worden.

Daß auch Derivate des Flavons , vor allem einige natürliche gelbe Pflanzenfarbstoffe, Salze und Säuren addieren können, wissen wir aus einer Untersuchung von A. G. Perkin (1896) [4]). Die Oxyderivate des Flavons bilden, mit Schwefelsäure oder den Halogenwasserstoffsäuren in kochendem Eisessig zusammengebracht, stark gelb

---

[1]) Gomberg u. Cone, A. **376**, 230 [1910]. [2]) S. Ruhemann, Soc. **81**, 419 [1902], C. **1902**, I, 998. [3]) H. Simonis u. Elias, B **48**, 1499 [1915]. [4]) A. G. Perkin, Soc. **69**, 1439 [1896]; C. **1896**, II, 970; vgl. auch C. **1895**, II, 406; **1896**, I, 813.

bis rot gefärbte additionelle Verbindungen, die meist auf 1 Mol. Flavon 1 Mol. Säure enthalten. Durch Wasser werden sie wieder quantitativ in ihre Komponenten gespalten. Von den natürlichen Flavonderivaten geben nach Perkin das Chrysin und Apigenin keine Oxoniumsalze. Relativ beständig sind die Luteolinsalze; sie werden bei der Temperatur des siedenden Anilins noch nicht zersetzt; die meisten anderen Salze (Hydrochloride und Hydrobromide) werden schon bei 100° in Farbstoff und Säure zerlegt. Halogenisierung des Flavons stört die Additionsfähigkeit.

Die relativ tiefe Farbe der Oxyflavonsalze ist leicht verständlich, da ja die Flavone ringgeschlossene Chalkone darstellen, also zu einer Körperklasse gehören, für die die Halochromieerscheinungen direkt charakteristisch sind. Einige der Perkin'schen Salze seien kurz angeführt:

Luteolin, H_2SO_4, orangerot
Luteolin, HCl, H_2O, ockerfarben

Quercetin, HBr, orangegelb
Quercetin, H_2SO_4, orangefarben
Rhamnazin, H_2SO_4, scharlachfarben

Fisetin, H_2SO_4, scharlachrot

Myricetin, HBr, orangerot

Morin, HBr, orangefarben
Morin, $H_2SO_4(-H_2O)$, orangerot[1]

Ihnen schließen sich die Oxoniumsalze der Xanthonreihe an:

Xanthon, $HClO_4$, hellgelb[2])
2Xanthon, $SnCl_4$, gelb[3]) [4])
2(2-Oxyxanthon) $SnCl_4$, gelbbraun[5])
β-Phenonaphtoxanthon, HBr, gelb[3])
(5-Methoxyxanthon) HBr, hellgelb[3])

5. Verbindungen der Pyridone und der Benzalisoxazolone.

Von den γ-Pyronen kommen wir durch Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch die Iminogruppe zu den γ-Pyridonen $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=CH}>CO$; auch sie geben leicht Salz- und Säureverbindungen, die wir, in Analogie zu den Verbindungen der Pyrone, zweckmäßig als Oxoniumsalze auffassen. Besonders auffällig ist die leichte Bildung anomal zusammengesetzter Pyridonsalze mit überschüssiger organischer Komponente:

Pyridon, HCl[6])
Pyridon, HCl, $2HgCl_2$[6])
2Pyridon, H_2PtCl_6, H_2O[6])
2Pyridon, HCl, H_2O[7]), F. 110°
2Pyridon, HBr, H_2O[7]), F. 112°
2Pyridon, HJ, H_2O[7]), F. 140°

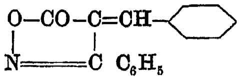
2Lutidon, H_2PtCl_6[8])
2Lutidon, $H_2Cr_2O_7$[8])
2Lutidon, HCl[7]), F. 277°
2Lutidon, HJ_3[7]), F. 165° usw.

Recht interessante Metallsalzverbindungen von typisch halochromem

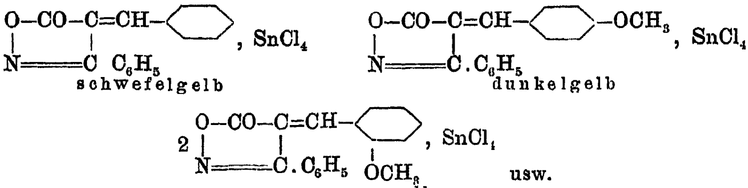
---

[1]) Dieses Salz enthält nach Perkin für eine additionelle Verbindung ein Mol H_2O zu wenig! [2]) K. A. Hofmann, Metzler u. Lecher, B. **43**, 178 [1910]. [3]) M. Gomberg u. Cone, A. **376**, 232 [1910]. [4]) P. Pfeiffer, A. **383**, 144 [1911]. [5]) P. Pfeiffer, A. **398**, 170 [1913]. [6]) Lerch, M. **5**, 404 [1884]. [7]) Petrenko-Kritschenko u. Stamoglu, C. **1903**, I, 167. [8]) Beilst. III, Bd IV, 130.

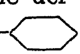
Charakter leiten sich nach André Meyer[1]) vom hellgelben Benzalphenylisoxazolon



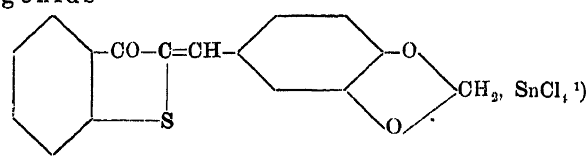
und seinen Derivaten ab:



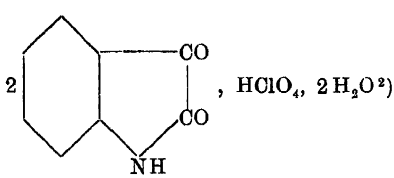
schwefelgelb dunkelgelb orangegelb usw.

Die strukturelle Analogie der Benzalphenylisoxazolone zu den Chalkonen R · CO CH=CH—  ist unverkennbar; sie macht uns die Farbe der Salzverbindungen verständlich.

Anhangsweise sei noch auf die violettschwarze Molekülverbindung eines Indogenids



und das blaßgelbliche Perchlorat des Isatins



hingewiesen; die letztere Verbindung ist weniger tieffarbig als ihre organische Komponente

6. Verbindungen der Chinone.

Die einzige bisher bekannte Metallsalzverbindung des p-Chinons besitzt die Formel $C_6H_4O_2$, $SnCl_4$, C_6H_6 [3]); sie ist dunkelrot gefärbt. Vom α- und β-Naphtochinon leiten sich die beiden Additionsprodukte

$\alpha\text{-}C_{10}H_6O_2$, $2\,SbCl_5$ [3]) rot $\beta\text{-}C_{10}H_6O_2$, $SnCl_4$ [3]) grün

ab, denen sich noch die Naphtazarinverbindung $2\,C_{10}H_4O_2(OCH_3)_2$, CH_3COOK [4]) anschließt.

[1]) André Meyer, C. r. **156**, 714 [1913]; C **1913**, I, 1429 [2]) K A Hofmann, Metzler u. Höbold, B. **43**, 1080 [1910]. [3]) Kurt H. Meyer, B. **41**, 2568 [1908]. [4]) A. G. Perkin u. Wilson, Soc. **83**, 129 [1903]; C. **1903**, I, 466.

Besonders zahlreich sind die Salz- und Säureverbindungen des Phenanthrenchinons:

$C_{14}H_8O_2$, HNO_3, bichromatfarben [1] $C_{14}H_8O_2$, $ZnCl_2$, rotviolett [2]
$C_{14}H_8O_2$, $HClO_4$, ziegelrot [3] $C_{14}H_8O_2$, $AlCl_3$, grün [2]
$3C_{14}H_8O_2$, $FeCl_3$, rostrot [2] $C_{14}H_8O_2$, $SnCl_4$, dunkelgrün [2]) usw.

Ihre tiefen Farben zeigen sehr schön den starken Einfluß des Ringschlusses auf die Halochromieerscheinungen; denn die entsprechenden Verbindungen des offenen Benzils sind ganz hellfarbig.

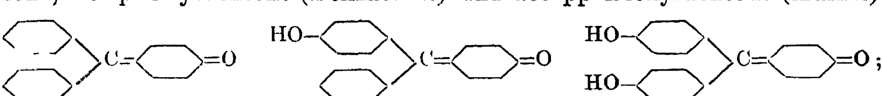
Daß sich auch vom Anthrachinon und seinen Derivaten charakteristisch gefärbte Molekülverbindungen ableiten, zeigen die folgenden Beispiele:

$C_{14}H_8O_2$, $2\,AlBr_3$, ziegelrot [4] $2\,C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2(2,3)$, $SnCl_4$, braunorange [5]
$C_{14}H_8O_2$, $2\,AlBr_3$, $2\,C_6H_6$, blutrot [4] $C_{14}H_4O_2(OCH_3)_4(1,3,5,7)$, $HZnBr_3$ dunkelrotviolett [6]
$C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2(1,2)$, $SnCl_4$, goldgelb [5] $C_{14}H_4O_2(OCH_3)_4(1,4,5,8)$, H_2ZnBr_4, braunschwarz [6].

Erwähnt seien dann noch das Perchlorat des Chrysochinons (dunkelviolett) [7], das auf 1 Mol. Chinon 1 Mol. Ueberchlorsäure enthält, und das dunkelblaue Perchlorat des Zweikernchinons Cörulignon [8]) mit dem Mol.-Verhältnis 1 : 2.

7. Verbindungen der Fuchsone und Phtalide.

Die Fuchsone [9]) vereinigen sich, entsprechend ihrem Ketoncharakter, mit einer Reihe von Säuren zu gut kristallisierten Salzen. Bekannt sind vor allem die Perchlorate und die Chloro- und Bromostanneate des Fuchsons, des p-Oxyfuchsons (Benzaurins) und des pp-Dioxyfuchsons (Aurins):



Fuchson Benzaurin Aurin

sie besitzen alle einen schönen grünen oder blauen Oberflachenglanz.

Man sollte nun erwarten, daß diese Verbindungen, deren Zusammensetzung sich durch die Formeln

$$A \cdot HClO_4 \qquad (A \cdot H)_2SnCl_6 \qquad (A \cdot H)_2SnBr_6$$

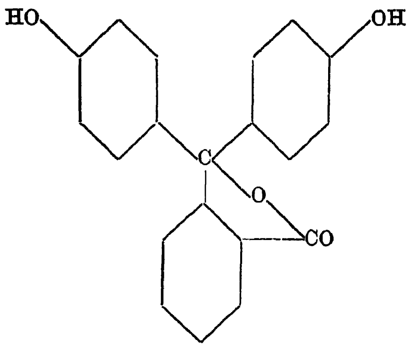
wiedergeben läßt, wesentlich tiefer farbig als ihre Grundkörper sind. Das ist aber nicht der Fall. Zwar zeigen die Salze des Fuchsons eine, wenn auch nicht allzustarke, Farbvertiefung (von orange nach rot), dagegen sind die orangefarbenen Salze des Benzaurins und die roten Salze des

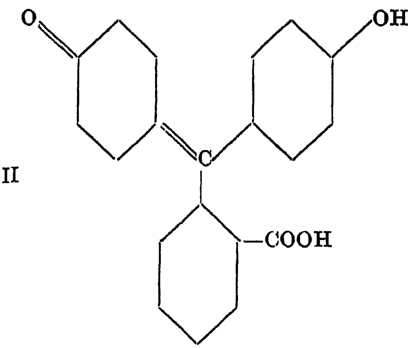
---

[1]) Kehrmann u Mattisson, B. **35**, 343 [1902]. [2]) Kurt H. Meyer, B. **41**, 2568 [1908] [3]) K. A Hofmann, Metzler u Lecher, B. **43**, 178 [1910]. [4]) Elmer P. Kohler, Am **27**, 241 [1902]; C. **1902**, I, 1291. [5]) P Pfeiffer, A. **398**, 186 [1913]. [6]) O. Fischer u. Ziegler, J pr. [2] **86**, 302 [1912]. [7]) K. A Hofmann, Roth, Hobold, Metzler, B. **43**, 2624 [1910]. [8]) Hofmann, Metzler u. Hobold, B. **43**, 1080 [1910]. [9]) P. Pfeiffer, A. **412**, 328 [1917]; siehe auch K. A. Hofmann, Kirmreuther u. Thal, B. **43**, 184 [1910].

Aurins etwas weniger tieffarbig als ihre organischen Komponenten. Daß in den Lösungen der Salze der Fuchsonreihe normalere Verhältnisse herrschen, zeigen die von Kurt H. Meyer[1]) bestimmten Absorptionsspektren einiger Verbindungen des Fuchsons und Benzaurins. Eine genaue systematische Durcharbeitung des Gebiets wäre sehr erwünscht.

Nahe verwandt mit dem Fuchson ist bekanntlich das Phenolphtaleïn, dem man in Form der farblosen freien Verbindung die „Phtalidformel" I, in Form des roten Alkalisalzes aber die „Fuchsonformel" II zuerteilt:

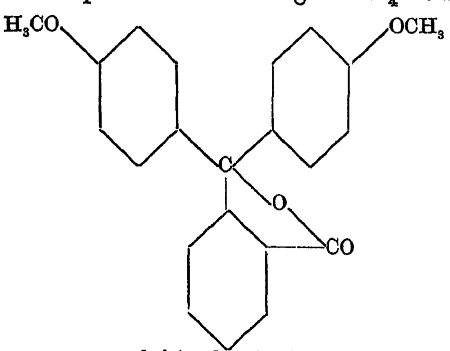
I 

II 

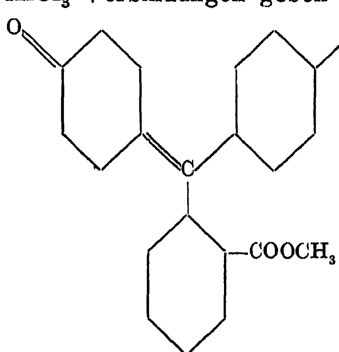
Von ihm leiten sich intensiv farbige Molekülverbindungen mit Säuren und Salzen ab:

$C_{20}H_{14}O_4$, 1 bis 2HCl, rot[2]) $C_{20}H_{14}O_4$, $SnCl_4$, $C_6H_5.NO_2$, rot[2])
$C_{20}H_{14}O_4$, 1 $HClO_4$, 1 H_2O rubinrot[3]) $C_{20}H_{14}O_4$, $AlCl_3$, zinnoberrot[2])

Ob aber diesen Additionsprodukten das laktoide oder das chinoide Phenolphtaleïn zugrunde liegt, läßt sich deshalb nicht entscheiden, weil sowohl der laktoide Dimethyläther wie auch der chinoide Ester des Phenolphtaleïns tieffarbige $SnCl_4$- und $AlCl_3$-Verbindungen geben[4]).



laktoider Aether

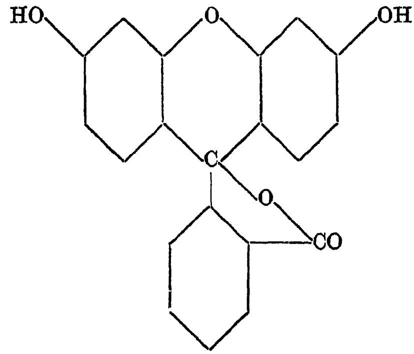


chinoider Ester

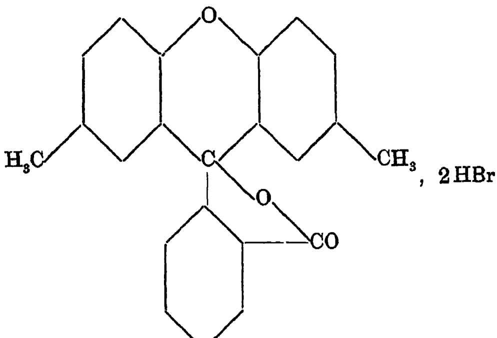
[1]) Kurt H. Meyer, B. 41, 2575 [1908].
[2]) Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch, B 40, 3479 [1907].
[3]) K. A. Hofmann u. Kirmreuther, B. 42, 4856 [1909].
[4]) Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch nehmen fur die Mol.-Verb. des Phenol-

laktoid $\begin{cases} C_{22}H_{18}O_4, \text{ SnCl}_4, \text{ rot}^{1)} \\ C_{22}H_{18}O_4, \text{ AlCl}_3, \text{ zinnoberrot}^{1)} \end{cases}$ chinoid $\begin{cases} C_{21}H_{16}O_4, \text{ SnCl}_4, \text{ rot}^{1)} \\ C_{21}H_{16}O_4, \text{ AlCl}_3, \text{ zinnoberrot}^{1)}. \end{cases}$

Ein ganz anderes Verhalten als Phenolphtaleïn zeigt das ihm sonst so nahe stehende Fluoreszeïn



Sein bromwasserstoffsaures Salz $C_{20}H_{12}O_5$, HBr[2]) ist hellerfarbig als Fluoreszeïn selbst; sein Perchlorat[3]) ist gelb gefärbt. Dem Fluoreszeïn fehlt also anscheinend die Fähigkeit, tieffarbige Molekülverbindungen zu geben, was um so merkwürdiger ist, als das bromwasserstoffsaure Salz des Dimethylfluorans[2]) (Formel I) orangegelb gefärbt ist. Das Perchlorat des Galleïns[4]) (Formel II) besitzt eine tiefrote Farbe mit grünem Oberflächenglanz

I 

Dimethylfluoranhydrobromid

---

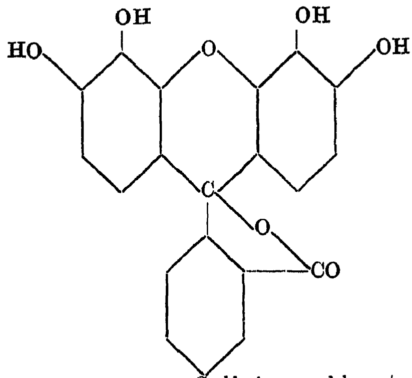
phtaleïns und seiner Methylderivate chinoide Struktur an und führen auf diese die charakteristischen Lichtabsorptionen zurück. Ich selbst vermute, daß sich in all diesen Mol.-Verbindungen ein ungesättigtes zentrales Kohlenstoffatom herausbildet, welches als typischer Einzelchromophor wirkt

1) Kurt H. Meyer u. A. Hantzsch, B. **40**, 3479 [1907].

2) Gomberg u. Cone, A **376**, 216 [1910]

3) K. A. Hofmann u. Kirmreuther, B. **42**, 4856 [1909].

4) K. A. Hofmann, Metzler u. Hobold, B **43**, 1082 [1910].

II 

, $HClO_4$, $1^1/_2 H_2O$

Galleïnperchlorat

Aus all diesen Angaben ergibt sich zur Genüge, daß die Molekülverbindungen der Fuchson- und Phtalidreihe noch keineswegs als aufgeklärt betrachtet werden können.

4. Additionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen, Abschnitt IV.

(Affinitätsabsättigung am Sauerstoff)

Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Derivate.

Wir wollen in diesem Abschnitt alle die zahlreichen Verbindungen zusammenfassen, die durch Vereinigung von Metallsalzen und Säuren mit Karbonsäuren und ihren Salzen, mit Säurehalogeniden, mit Säureanhydriden, mit Estern und Amiden entstehen. Nur die physiologisch wichtigen Salzverbindungen der Aminosäuren sollen in einem besonderen Kapitel besprochen werden.

Die Karbonsäuren und ihre oben erwähnten Derivate enthalten sämtlich die Karbonylgruppe $>C=O$; es liegt daher nahe anzunehmen, daß diese auch hier, wie bei den Aldehyden und Ketonen, als Anlagerungszentrum für Salze und Säuren wirkt:

$$\begin{array}{llll}
\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; MeX & \overset{\displaystyle OR}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; MeX & \overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; MeX & \overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; MeX \\
\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; HX & \overset{\displaystyle OR}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; HX & \overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{R-C=O}}\;\; HX & \text{usw.}
\end{array}$$

Zugunsten dieser Auffassung spricht vor allem, daß wir so, und nur so, eine recht einfache Systematik sämtlicher Molekülverbindungen der Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Amide usw. erhalten, deren Zusammensetzung, wie die folgende Tabelle zeigt [1]):

---

[1]) P. Pfeiffer, A. 376, 285 [1910].

$SnCl_4$, $2C_6H_5.CHO$	$SnCl_4$, $2C_6H_5.CH{=}CH.CHO$
$SnCl_4$, $2C_6H_5.CO.CH_3$	$SnCl_4$, $2C_6H_5.CH{=}CH.CO.C_6H_5$
$SnCl_4$, $2C_6H_5.CO.OH$	$SnCl_4$, $2C_6H_5.CH{=}CH.CO.OH$
$SnCl_4$, $2C_6H_5.CO.OC_2H_5$	$SnCl_4$, $2C_6H_5.CH{=}CH.CO.OC_2H_5$
$SnCl_4$, $2C_6H_5.CO.NH_2$	$SnCl_4$, $2C_6H_5.CH{=}CH.CO.NH_2$

vielfach eine ganz übereinstimmende ist.

Auch sind die Halochromieerscheinungen ungesättigter Karbonsäuren und ihrer Derivate, wie vor allem die Farbenreaktionen der Piperinsäure

$$H_2CO_2:C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.OH$$

und des Pfefferalkaloids Piperin

$$H_2CO_2\cdot C_6H_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO.NC_5H_{10},$$

die auf der Bildung farbiger Molekülverbindungen mit Säuren und Salzen beruhen, nur dann leicht verständlich, wenn wir diese Verbindungen den farbigen Additionsprodukten entsprechend konstituierter Aldehyde und Ketone an die Seite stellen. Würden wir beim Piperin die Salz- und Säuremoleküle etwa an den Stickstoff des Piperidinrestes binden, so entfiele jede Erklärungsmöglichkeit für die Farbvertiefungen, da solche bei Aminsalzen noch nie beobachtet worden sind.

Fur ein spezielles Säureamid, den Harnstoff $H_2N\cdot CO\cdot NH_2$, konnte Werner direkt experimentell nachweisen, daß die Metallsalzaddition am Karbonylsauerstoff erfolgt. Denn die Hexaharnstoffchromsalze

$$\left[\overset{6}{Cr}\left(O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_6\right]X_3$$

sind die vollständigen Analoga der Hexaquosalze (Chromsalzhydrate)

$$[\overset{6}{Cr}(OH_2)_6]X_3,$$

und nicht etwa der Hexamminsalze (Luteosalze)

$$[\overset{6}{Cr}(NH_3)_6]X_3$$

a) Verbindungen der Säurehalogenide und Säureanhydride.

Verbindungen der Säurehalogenide mit Säuren fehlen noch ganz, dagegen kennen wir einige Vereinigungen der Halogenide mit Metallsalzen, von denen hier die wichtigsten aufgezählt seien:

$CH_3.CO.Cl$, $MgBr_2$ [1]	$COCl_2$, $4AlCl_3$ [2]	$CH_3.CO.Cl$, $TiCl_4$ [5]
$C_6H_5.CO.Cl$, $MgBr_2$ [1]	$C_6H_5.CO.Cl$, $AlCl_3$ [3]	$C_6H_5.CO\ Cl$, $TiCl_4$ [6]
	$C_6H_5.CO\ Cl$, $AlBr_3$ [3]	$C_2H_5.CO.Cl$, $SbCl_5$ [7]
	$Cl\ CH_2.CO\ Cl$, $AlBr_3$ [4]	$C_4H_9.CO.Cl$, $SbCl_5$ [7]
	$C_6H_4(CO.Cl)_2$(p-), $AlCl_3$ [4]	$3C_6H_5.CO.Cl$, $2SbCl_5$ [8].
	$C_6H_4(CO.Cl)_2$(p-), $2AlBr_3$ [4]	

[1]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1720. [2]) E. Baud, C. **1905**, II, 386. [3]) Menschutkin, C. **1911**, I, 481. [4]) Elmer P. Kohler, C. **1902**, I, 1292. [5]) Armand Bertrand, Bl [2] **33**, 403 [1880], C **1880**, 393. [6]) Bertrand, Bl [2] **34**, 631 [1880], C. **1881**, 38. [7]) Rosenheim u. Loewenstamm, B. **35**, 1117 [1902]. [8]) Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3380 [1901].

Ob die als Flüssigkeiten beschriebenen Additionsprodukte $5\,COCl_2$, $2\,AlCl_3$ und $3\,COCl_2$, $2\,AlCl_3$ einheitliche chemische Substanzen darstellen, erscheint sehr zweifelhaft.

Besonderes Interesse beanspruchen nur die Verbindungen der Aluminiumhalogenide, denen eine wesentliche Rolle bei den Friedel-Crafts'schen Synthesen zukommt. Die von Nencki[1]) beschriebene gelbbraune, kristallinische Eisenchloridverbindung

$$C_6H_5 . CO . Cl,\ FeCl_3 + 2(C_6H_5 . CO . C_6H_5,\ FeCl_3),$$

nach ihm ein Zwischenprodukt bei der Benzophenonsynthese aus Benzoylchlorid und Benzol mit Eisenchlorid als Katalysator ist nach Boeseken[2]) ein Gemisch von

$$C_6H_5 . CO . Cl,\ FeCl_3 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . CO . C_6H_5,\ FeCl_3.$$

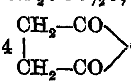
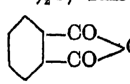
Daß auch Sulfonsäurechloride Aluminiumsalze zu addieren vermögen, zeigt die Verbindung[3]) $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl,\ AlCl_3$.

Von den Molekülverbindungen der Säureanhydride seien zunächst die von Kendall und Carpenter[4]) dargestellten Sulfate

$(C_6H_5 . CO)_2O,\ H_2SO_4$	$2(C_6H_5 . CO)_2O,\ H_2SO_4$	$(C_6H_5 . CO)_2O,\ 2\,H_2SO_4$
F. = 70,5°	F. = 52,5°	F. = 60°

erwähnt. Dann sind noch die Kaliumperjodidverbindungen:

$5(C_6H_5 . CH_2 . CO)_2O,\ 3\,KJ,\ J_{15}$ [5]) $\quad 12(C_6H_5 . CO)_2O,\ 4\,KJ,\ J_{11}$ [5]) F 125—128°

4  O, KJ, J_2 [5]) $\quad$ 3  O, KJ, J_4 [5])

und die Vereinigungen des Essigsäureanhydrids mit den Alkalisalzen organischer Säuren

$(CH_3 . CO)_2O,\ 1\,CH_3 . COONa$ [6])	$(CH_3 . CO)_2O,\ H . COONa$ [7])
$(CH_3 . CO)_2O,\ 2\,CH_3 . COONa$ [6])	$(CH_3 . CO)_2O,\ C_2H_5 . COONa$ [7])
$(CH_3 . CO)_2O,\ 2\,CH_3 . COOK$ [6])	$(CH_3 . CO)_2O,\ C_3H_7 . COONa$ [7])
$(CH_3\ CO)_2O,\ 2\,CH_3 . COORb$ [6])	$(CH_3 . CO)_2O,\ C_4H_9 . COONa$ [8])
$(CH_3 . CO)_2O,\ 2\,CH_3 . COOCs$ [6])	

von Interesse Den Kaliumperjodidverbindungen schließen sich weiterhin einige Additionsprodukte von Doppeljodiden an[8]):

$6(CH_3 . CO)_2O,\ CdJ_2,\ 2NaJ \quad 3(CH_3 . CO)_2O,\ CoJ_2,\ NaJ \quad 6(CH_3 . CO)_2O,\ CoJ_2,\ NaJ,$

bei denen die Anhydridmoleküle wohl ebenfalls an die Alkalimetallatome gebunden sind. Außerdem kennen wir noch die beiden Additionsprodukte

$$6(CH_3 . CO)_2O,\ MgBr_2\ ^{9)} \quad \text{und} \quad 3\,C_6H_4(CO)_2O,\ 2\,SbCl_5\ ^{10)}$$

1) M. Nencki, B 32, 2414 [1899]. 2) J. Boeseken, R. 22, 315 [1903], C. **1903**, II, 203. 3) Elmer P. Kohler, C. **1900**, II, 1261. 4) J. Kendall u. Carpenter, C. **1915**, I, 984. 5) Clover, C. **1904**, I, 1078; **1920**, III, 714. 6) H. Franzen, B. **41**, 3641 [1908]. 7) Tsakalotos, C. **1910**, II, 449. 8) Cambi, C. **1907**, I, 1531. 9) Menschutkin, C. **1906**, II, 1720. 10) Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3381 [1901].

Die Chemie der Säurehalogenid- und Säureanhydrid-Molekülverbindungen ist nach alledem noch wenig ausgebaut.

b) Verbindungen der Säureester.

Wir wollen zunächst die Molekülverbindungen der offenen Ester kennen lernen, dann gehen wir zur Besprechung der zyklischen Ester, der Laktone, über.

Von Oxoniumsalzen der offenen Ester sind einige Hydrobromide [1])

$CH_3 . COOC_2H_5$, HBr	$2CH_3 . COOC_2H_5$, 5HBr	CH_3 $COOC_2H_5$, 4HBr,
F. = −36°	F. = −52°	F. = −57°

ein Ferrocyanid [2]) $(COOC_2H_5)_2$, H_4FeCy_6 und eine Reihe von Trichlorazetaten [3]) beschrieben worden:

	F.		F.
$CH_3 . COOC_2H_5$, $CCl_3 . COOH$ . . .	−27,5°	$C_6H_5 . COOCH_2 . C_6H_5$, $CCl_3 . COOH$	+ 11,9°
$C_6H_5 . COOC_2H_5$, $CCl_3 . COOH$.	−23,4°	$CH_2(COOCH_3)_2$, $CCl_3 . COOH$	—
$C_6H_5 . COOCH_3$, $CCl_3 . COOH$ . . .	{−10,6°	$(CH_2 . COOCH_3)_2$, $2CCl_3 . COOH$	+ 8°
	{− 8,8°	$C_6H_4(COOCH_3)_2$ (p), $4CCl_3 . COOH$	+ 27,9°
$C_6H_5 . CH{=}CH . COOCH_3$, $CCl_3 . COOH$	—		usw.

Die Hydrobromide zersetzen sich schon weit unter 0°, die Trichlorazetate sind meist beständiger.

Ob die beiden physiologisch interessanten Verbindungen der Palmitinsaure mit dem Fett Stearin

$$C_3H_5[O . CO(CH_2)_{16}CH_3]_3,\ CH_3(CH_2)_{14}COOH$$
$$\text{und } 4C_3H_5[O . CO(CH_2)_{16}CH_3]_3,\ CH_3(CH_2)_{14}COOH,$$

die von Kremann und Kropsch [4]) beschrieben worden sind, den ubrigen Säureverbindungen der Ester in der Konstitution entsprechen, ist nicht sicher.

Die Alkali- und Erdalkalisalzverbindungen der Ester sind ebenfalls nur wenig zahlreich [5]):

$2\ \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \vert \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, KJ [6])	$2CH_3$ $COOCH_3$, $CaCl_2$ [7])	$2H . COOC_2H_5$, $CaCl_2$ [7])
	$2CH_3 . COOC_2H_5$, $CaCl_2$ [7])	$4CH_3 . CHOH . COOC_2H_5$, $CaCl_2$ [8]).

Um so besser aber sind die Magnesiumsalzverbindungen der Ester untersucht worden. Wie die folgenden, vor allem von Menschutkin [9]) beschriebenen Komplexsalze zeigen:

---

[1]) Maaß u Mc Intosh, C **1913**, I, 695. [2]) Baeyer u. Villiger, B. **34**, 2692 [1901]. [3]) Kendall u Booge, C **1916**, II, 976, das Trichlorazetat des Benzoesäureesters tritt in zwei Formen auf [4]) R Kremann u R. Kropsch, M. **35**, 561 [1914]. [5]) A. Skrabal u. Flach (M. **40**, 431 [1920]) beschreiben neuerdings eine ganze Reihe hierhergehoriger Alkalipolyjodidverbindungen; siehe auch Clover, C. **1920**, III, 714. [6]) A. Skrabal, B. **50**, 581 [1917]. [7]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1716. [8]) Strecker, A. **91**, 355 [1854]. [9]) Menschutkin, C. **1906**, I, 648; **1906**, II, 1841.

$6\,CH_3.COOC_2H_5,\ MgJ_2$ [1]	$3\,CH_3.COOCH_3,\ MgBr_2$	$4\,CH_2(COOC_2H_5)_2,\ MgJ_2$
$6\,CH_3.COOCH_3,\ MgJ_2$	$3\,C_6H_5.COOC_2H_5,\ MgJ_2$	$3\,CO(OC_2H_5)_2,\ MgJ_2$
$6\,CH_3.COOC_3H_7,\ MgJ_2$	$2\,C_6H_5.COOC_2H_5,\ MgBr_2$	$2\,CH_2(COOC_2H_5)_2,\ MgBr_2$
$6\,H.COOC_2H_5,\ MgJ_2$	$2\,C_6H_5.COOC_4H_9,\ MgBr_2$	$\begin{array}{l}CH_2.COOC_2H_5\\ \vert\\ CH_2.COOC_2H_5\end{array},\ MgBr_2$ [2],
$4\,CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5,\ MgJ_2$		

vermag ein Magnesiumsalzmolekül im Maximum sechs Estermoleküle aufzunehmen. Es entstehen so die Einlagerungsverbindungen

$$\left[\overset{6}{Mg}\left(O{=}C{<}^{R}_{OR'}\right)_6\right]X_2,$$

die ganz den Hexahydraten $[\overset{6}{Mg}(\ldots OH_2)_6]X_2$ entsprechen. Die Komplexsalze mit den Molekularverhältnissen 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4 sind wohl als reine Anlagerungsverbindungen aufzufassen, falls nicht etwa polymolekulare Systeme vorliegen [3]).

Daß sich auch Doppelsalze mit Estern vereinigen können, zeigen die von Marsh [4]) dargestellten „Esterate“:

$CO(OCH_3)_2,\ NaHgJ_3,\ H_2O$	$3\,CO(OCH_3)_2,\ KHgJ_4,\ H_2O$
$2\,CO(OCH_3)_2,\ RbHgJ_3,\ H_2O$	$2\,CO(OCH_3)_2,\ NaAgJ_2,\ 2\,H_2O$ usw.

Von Salzen dreiwertiger Metalle scheinen nur Aluminiumchlorid und Eisenchlorid an Ester addiert worden zu sein:

$C_6H_5.COOC_2H_5,\ AlCl_3$ [5]) $C_6H_5.COOC_6H_5,\ AlCl_3$ [6]) $C_6H_5.CH{=}CH.COOC_2H_5,\ FeCl_3$ [7]),

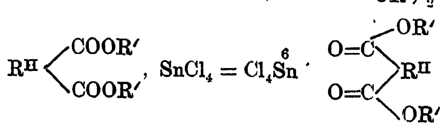
von Salzen vierwertiger Metalle Titanchlorid [8]), Zinnchlorid und Zinnbromid. Die Zinnchloridverbindungen seien hier zusammengestellt [9]):

$2\,C_6H_5.COOC_2H_5,\ SnCl_4$	$CH_2(COOC_2H_5)_2,\ SnCl_4$
$2\,C_6H_5.CH{=}CH.COOC_2H_5,\ SnCl_4$	$\begin{array}{l}CH_2.COOC_2H_5\\ \vert\\ CH_2.COOC_2H_5\end{array},\ SnCl_4$
$2\,CO(OC_2H_5)_2,\ SnCl_4$	$CH_2{<}^{CH_2.COOC_2H_5}_{CH_2.COOC_2H_5},\ SnCl_4$
$\begin{array}{l}CH_2.O.COCH_3\\ \vert\\ CH_2.O.COCH_3\end{array},\ SnCl_4$	$(o)C_6H_4{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5},\ SnCl_4$

Wie aus ihrer Zusammensetzung hervorgeht, gehören sie sämtlich zu den reinen Anlagerungsverbindungen, indem sie sich zwanglos auf die Formeln

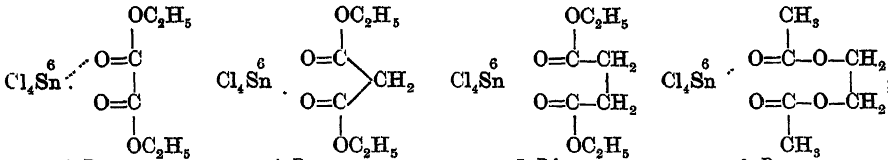
$$2\,R.COOR',\ SnCl_4 = Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{=}C{<}^{R}_{OR'}\right)_2$$

und



^{1}) Blaise, C. **1905**, I, 346. ^{2}) Sudborough, Hibbert u. Beard, C. **1904**, II, 421 ^{3}) Ueber die Lecithinverbindung: Lecithin, $CdCl_2$ siehe Levene u. West, C. **1919**, I, 84. ^{4}) J. E. Marsh, Soc **105**, 2368 [1914]; C. **1915**, I, 80 ^{5}) Gustavson, Beilst, III, Bd. II, 1139. ^{6}) G. Perrier, Bl. [3] **9**, 1049 [1893]; C. **1893**, II, 43, 199. ^{7}) Rosenheim u. Levy, B. **37**, 3668 [1904]. ^{8}) E. Demarçay, Bl. [2] **20**, 127; J **1873**, 515. ^{9}) Pfeiffer u. Halperin, Z. a. Ch. **87**, 335 [1914].

bringen lassen (Koordinationszahl des Zinns = 6). Die Additionsprodukte der Dikarbonsäureester und des Glykoldiazetats enthalten demnach Nebenvalenzringe mit 5—9 Ringatomen:



5-Ring 6-Ring 7-Ring 9-Ring

Ringspannungen scheinen hier keine erhebliche Rolle zu spielen.

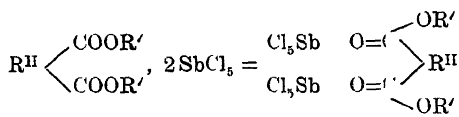
Entsprechend der nahen chemischen Verwandtschaft zwischen Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid gehören auch die Esterate des letzteren [1]):

$$CH_3 . COOC_2H_5, SbCl_5 \qquad \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}, 2SbCl_5 \qquad \begin{matrix} CH_2 . COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 . COOC_2H_5 \end{matrix}, 2SbCl_5 \text{ usw}$$
$$C_6H_5 . COOC_2H_5, SbCl_5$$

zu den reinen Anlagerungsverbindungen; sie enthalten aber, da im Antimonpentachlorid nur noch eine Koordinationsstelle frei ist, auf ein Molekül Monokarbonsäureester ein Molekül $SbCl_5$, und auf ein Molekül Dikarbonsäureester zwei Moleküle des Chlorids, entsprechend den Formeln:

$$R . COOR', SbCl_5 = Cl_5Sb \quad O{=}C{<}^{R}_{OR'}$$

und



Eine anomale Zusammensetzung besitzt nur die Zimtsäureesterverbindung [2])

$$3 C_6H_5 . CH{=}CH . COOC_2H_5, 2 SbCl_5$$

In der Azetessigesterverbindung

$$CH_3 . CO . CH_2 \; COOC_2H_5, 2 SbCl_5$$

scheinen Keto- wie Estergruppe anlagernd zu wirken.

Von den zyklischen Estern sind am besten die Laktone der Cumarinreihe auf ihre Additionsfähigkeit hin untersucht worden.

Die Salze der Cumarine mit Chlorwasserstoff, Ueberchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure sind ganz normal zusammengesetzt. Dagegen zeigen die Salze mit Komplexsäuren, wie Platinchlorwasserstoffsäure, Goldchlorwasserstoffsäure und der Säure HJ_4 in dem Sinne eine anomale Zusammensetzung, daß auf ein Aequivalent der Säure zwei oder sogar vier Cumarinmoleküle kommen. Einige dieser Oxoniumsalze der Cumarinreihe seien hier angeführt ($C_9H_6O_2$ = Cumarin):

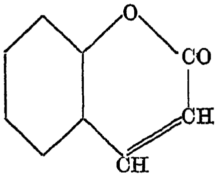
---

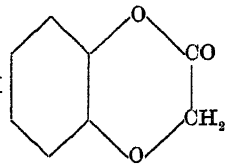
[1]) Rosenheim u. Loewenstamm, B. 35, 1115 [1902].

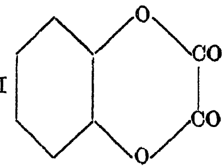
[2]) Rosenheim u. Levy, B. 37, 3667 [1904]

$C_9H_6O_2$, $HClO_4$ [1])
$C_9H_6O_2$, H_2SO_4 [1])
$3C_9H_6O_2$, H_3CoCy_6, $3H_2O$ [2])
$4C_9H_6O_2$, HJ_4 [2])
$4C_9H_6O_2$, $HAuCl_4$, $4H_2O$ [2])
$4C_9H_6O_2$, H_2PtCl_6 [2])
$C_9H_5(CH_3)O_2$, $HClO_4$ [1])
$C_9H_4(CH_3)_2O_2$, HNO_3 [1])
$C_9H_3(CH_3)_3O_2$, $HO . C_6H_2(NO_2)_3$ [1])
$C_9H_4(OH)(CH_3)O_2$, HCl [1])
$C_9H_4(OH)(CH_3)O_2$, $HgCl_2$ [1]).

Die dem Cumarin (I) nahe verwandten Laktone II und III:

I 

II 

III 

geben ebenfalls leicht Oxoniumsalze [3]); wir kennen solche mit Salzsäure, Salpetersäure, Ueberchlorsäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure; sie enthalten auf ein Molekül Lakton zwei Moleküle Säure.

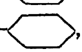
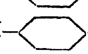
c) Verbindungen der Säureamide.

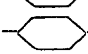
Es seien hier zunächst die Molekülverbindungen einfacherer Säureamide zusammengestellt; dann folgt eine kurze Besprechung der Salz- und Säureverbindungen des Piperins, Antipyrins und Harnstoffs.

Mit großer Leichtigkeit werden von den Amiden anorganische wie organische Säuren aufgenommen; es bilden sich so charakteristische Oxoniumsalze, die, wie die folgende Uebersicht zeigt:

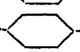
$2CH_3 . CO . NH_2$, HCl [4]) $2CH_3 . CO . NH_2$, HBr [5]) $2CH_3 . CH_2 . CO\ NH_2$, HCl [6])

$2CH_3 . CO . NH$— , HBr [7]) $2CH_3 . CO . NH$— , HJJ_2 u. HJJ_4 [8])

$2CH_3 . CO\ NH$— , $HCuCl_2$ [9]) $2CH_3 . CO . NH$—  —OCH_3, HJ [10])

$2CH_3\ CO . NH$—  —OC_2H_5, HJ [10]) $2NH_2 . CO . NH . CO . NH_2$, HCl [11])

$CH_3 . CO . NH$— , HF [12]) $CH_3 . CO . NH$—  -CH_3, HF [12])

$CH_3 . CO . NH$—  —OC_2H_5, HF, H_2O [12]) $CH_3 . CO . NH$—  —OH, $3HF$, $2H_2O$ [12])

$CH_3 . CO . NH_2$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ [13])
$CH_3 . CO . NH_2$, $HOOC . CHOH . CHOH . COOH$ [13])
$2CH_3 . CO . NH_2$, $HOOC . CHOH . CHOH . COOH$ [13]) usw.

---

[1]) Ghosh, C. **1916**, I, 215. [2]) Morgan u. Micklethwait, C. **1906**, **II**, 337. Eine Kaliumperjodidverbindung siehe bei Clover, C. **1920**, III, 714. [3]) Ghosh, l. c. [4]) Beilst. IV, Bd. **II**, 178. [5]) J. Topin, A. ch. [7] **5**, 111 [1895]; C. **1895**, 1112. [6]) Sestini, Z. [2] **7**, 64 [1871]; C. **1871**, 178. [7]) J. Topin, A. ch. [7] **5**, 129 [1895]; C. **1895**, 1112. [8]) Wheeler u. Walden, Am. **18**, 85—90 [1896]; C. **1896**, I, 747; J. **1896**, 1107. [9]) Comstock, Am. **20**, 77 [1898]; C. **1898**, I, 568. [10]) W. O. Emery, Am. Soc. **38**, 140 [1915]; C. **1916**, I, 698; auch die Perjodide sind bekannt. [11]) C. Finckh, A. **124**, 332 [1862]. [12]) Weinland u. Lewkowitz, Z. a. Ch. **45**, 39 [1905]. [13]) Wyrouboff, Z. Kr. **27**, 635 [1897]; C. **1897**, I, 1151.

in zahlreichen Fällen dem anomalen Typus

$$2R.CO.NH.R', HX = XH\left(O{=}C{<}{}^{R}_{NHR'}\right)_2$$

entsprechen; normal zusammengesetzt sind vor allem die Fluoride, doch kommen bei ihnen auch saure Salze vor.

Von den Salzverbindungen der Säureamide interessieren uns zunächst solche mit Alkali- und Erdalkalisalzen:

$2CH_3.CO.NH_2, NaBr$ [1])
$2CH_3.CO\ NH_2, NaJ$ [1])
$3C_6H_5.CO.NH_2, NaJ_3$ [2])
$3C_6H_5.CO\ NH_2, KJ_3$ [2])
$4\left[\begin{matrix}CH_2-CO\\ \vert \\ CH_2-CO\end{matrix}\right]{>}NH, KJ_4$ [2])

$3CH_3.CO.NH_2, CaCl_2$ [1])
$4CH_3.CO.NH_2, CaCl_2$ [3])
$6CH_3.CO.NH_2, CaCl_2$ [1])
$6C_6H_5\ CO.NH_2, Ba(J_3)_2$ [2])
$4C_2H_5O.CO.NH_2, CaBr_2, 2H_2O$ [4]).

Die Kalziumbromidverbindung des Urethans ist unter dem Namen Kalmonal als Sedativum in den Arzneischatz eingeführt worden. Diesen Körpern schließen sich die Magnesiumsalzverbindungen [5])

$6CH_3.CO.NH_2, MgBr_2$
$6CH_3.CO.NH_2, MgJ_2$
$6CH_3.CO.NHC_6H_5, MgBr_2$

$4C_2H_5O.CO.NH_2, MgBr_2$
$6C_2H_5O.CO.NH_2, MgJ_2$
usw.

an. Im Maximum scheinen also von einem Molekül eines Erdalkali- und Magnesiumsalzes sechs Moleküle eines Amids addiert zu werden, wobei die Einlagerungsverbindungen $\left[\overset{6}{Me}\left(\ldots O{=}C{<}{}^{R}_{NH_2}\right)_6\right]X_2$, mit koordinativ sechswertigem Zentralatom, entstehen.

Daß die Säureamide auch sonstige Metallsalze zu addieren vermögen, zeigt folgende Uebersicht:

$2CH_3.CO.NH_2, CdCl_2$ [6])
$2CH_3.CO.NH_2, CuCl_2$ [6])
$CH_3.CO.NH_2, CoCl_2, H_2O$ [6])

$CH_3.CO.NH_2, HgCl_2$ [6])
$CH_3.CO.NH_2, NiCl_2, H_2O$ [6])

$2C_6H_5.CO.NH_2, SnCl_4$ [8])
$2C_6H_5.CH{=}CH.CO.NH_2, SnCl_4$ [8])

$CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_3, AlCl_3$ [7])
$3CH_3.CO.NH_2, 2SbCl_5$ [9])

Als typisches Säureamid gibt auch das Alkaloid Piperin ganz charakteristische Molekülverbindungen:

$C_{17}H_{19}O_3N, HCl$ kanariengelb [10])
$C_{17}H_{19}O_3N, 2HCl$ orangefarben [10])
$C_{17}H_{19}O_3N, HBr$ kanariengelb [10])
$4C_{17}H_{19}O_3N, H_2PtCl_6$ dunkelorangerot [11])

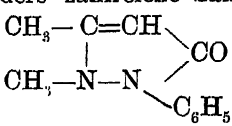
$2C_{17}H_{19}O_3N, H_2SnCl_6$ gelb [10])
$2C_{17}H_{19}O_3N, H_2SnBr_6$ gelb [10])
$2C_{17}H_{19}O_3N, SnCl_4$ gelb [10])
$2C_{17}H_{19}O_3N, SnBr_4$ gelb [10]).

---

[1]) Menschutkin, C. **1909**, I, 909. [2]) Moore u. Thomas, C. **1915**, I, 668. Siehe hierzu auch Clover, C. **1920**, III, 714. [3]) Kusnezow, C. **1909**, II, 681. [4]) v Feilitsch, Berl. klin. Wochenschr. **51**, 1864 [1915]; C. **1915**, I, 1181. [5]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1719, 1840. [6]) André, J. **1886**, 1303. [7]) Perrier, Bl. [3] **11**, 926 [1894]. [8]) Pfeiffer, A. **376**, 309 [1910]. [9]) Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3377 [1901]. [10]) Pfeiffer, A. **383**, 148 [1911]. [11]) Beilst. III, Bd. III, 926.

Diese bieten deshalb besonderes Interesse, weil sie gelb bis orangefarben sind, also zu den halochromen Verbindungen gehören (siehe auch Seite 81). Daß im Gegensatz zum Piperin $H_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH \cdot CO$ NC_5H_{10} das Piperidid der Benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO\ NC_5H_{10}$ und das Piperidid der Zimtsäure $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$ keine Halochromieerscheinungen im sichtbaren Teil des Spektrums zeigen, ist auf Grund der Regeln, die wir bei den Aldehyden und Ketonen über den Einfluß der Aethylenlücken und Methylendioxygruppen auf die Farbenreaktionen kennen gelernt haben, ohne weiteres verständlich.

Die allbekannte Farbenreaktion des Piperins mit konzentrierter Schwefelsäure, Bildung einer blutroten Lösung, beruht ebenfalls auf einer Halochromieerscheinung; gießt man die H_2SO_4-Lösung vorsichtig in Wasser, so verschwindet die Farbe, und es setzt sich ein weißer Niederschlag von unverändertem Piperin ab. Isoliert wurde die H_2SO_4-Verbindung des Piperins noch nicht.

Besonders zahlreiche Salz- und Säureverbindungen leiten sich vom Antipyrin  ab:

$C_{11}H_{12}ON_2, HCl, C_6H_6$ [1]

$C_{11}H_{12}ON_2, C_6H_4(OH)COOH$ { o- [2], m-, p- }

$3C_{11}H_{12}ON_2, CaCl_2, 9H_2O$ [3]

$3C_{11}H_{12}ON_2, 2CaCl_2, 12H_2O$ [3]

$2C_{11}H_{12}ON_2, ZnCl_2$ [4]

$C_{11}H_{12}ON_2, Hg(CN)_2$ [5]

$2C_{11}H_{12}ON_2, CuCl_2$ [6]

$3C_{11}H_{12}ON_2, FeCl_3$ [7]

$3C_{11}H_{12}ON_2, Fe(SCN)_3$ [7] usw.

Therapeutische Bedeutung scheint ihnen, abgesehen vom salizylsauren Salz, dem Salipyrin, nicht zuzukommen; hingegen gewinnen in letzter Zeit die entsprechenden Verbindungen des Harnstoffs immer mehr an praktischem und theoretischem Interesse. Das gilt weniger von den Oxoniumsalzen des Harnstoffs:

$2NH_2.CO.NH_2, HCl$ [8]

$2NH_2.CO.NH_2, H_2C_2O_4$ [8]

$2NH_2.CO.NH_2, HAuCl_4$ [8]

$NH_2.CO.NH_2, HOOC(CHOH)_2COOH$ [8]

$4NH_2.CO\ NH_2, H_2SiF_6$ [8]

$NH_2.CO.NH_2, NH_2.CH_2.COOH$ [9],

als vielmehr von seinen Verbindungen mit Salzen:

---

[1]) Reychler, Bl. [3] 27, 612 [1902]; C. 1902, II, 370. [2]) Patein u. Dufau, Bl [3] 15, 847 [1896], C. 1896, II, 240 [3]) P. Pfeiffer u. Wittka, B 48, 1308 [1915]. [4]) Schuyten, Ch. Z. 21, 11 [1897]. [5]) Schuyten, C. 1897, II, 615. [6]) Schuyten, C. 1899, II, 37; Pfeiffer u. Wittka, l. c. [7]) Calzolari, C. 1912, I, 262. [8]) Beilst. III, Bd. I, 1294, 1295. [9]) Matignon, Bl. [3] 11, 575 [1894]; C. 1894, II, 150.

$NH_2.CO.NH_2, NaCl, H_2O$ [1])	$6NH_2.CO.NH_2, CaJ_2$ [2])
$NH_2.CO.NH_2, NaNO_3, H_2O$ [1])	$6NH_2.CO.NH_2, Ca(NO_3)_2$ [1])
$NH_2.CO.NH_2, AgNO_3$ [1])	$4NH_2.CO.NH_2, MgBr_2$ [3])
	$6NH_2.CO.NH_2, MgBr_2$ [3])
$2NH_2.CO.NH_2, CuCl_2$ [1])	$6NH_2.CO.NH_2, CrX_3$ [4])
$2NH_2.CO.NH_2, ZnCl_2$ [1])	$6NH_2.CO.NH_2, FeX_3$ [5])
$2NH_2.CO.NH_2, PdCl_2$ [1])	$6NH_2.CO.NH_2, VX_3$ [6]) usw

Das technisch leicht und billig zugängliche Hexaharnstoffkalziumnitrat

$$\left[\overset{6}{Ca}\left(O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_6\right](NO_3)_2$$

scheint ein brauchbares stickstoffhaltiges Düngemittel zu sein; das Hexaharnstoffkalziumjodid

$$\left[\overset{6}{Ca}\left(O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_6\right]J_2$$

wird unter dem Namen Jodfortan zu therapeutischen Zwecken in den Handel gebracht.

Ueber die schön grün gefärbten Hexaharnstoffchromsalze, die zuerst von Sell[4]) durch Einwirkung von Harnstoff auf Chromylchlorid, später von Pfeiffer[4]) aus Chromchloridhydrat und Harnstoff erhalten worden sind, liegt eine eingehende Untersuchung von Werner und Kalkmann[4]) vor, durch die für diese Komplexsalze die Formel

$$\left[\overset{6}{Cr}\left(O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_6\right]X_3$$

bewiesen wird. Ganz entsprechend sind die Hexaharnstoffeisensalze und die Hexaharnstoffvanadinsalze konstituiert:

$$\left[\overset{6}{Fe}\left(O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_6\right]X_3 \quad \text{und} \quad \left[\overset{6}{V}\left(O{=}C{<}^{NH_2}_{NH_2}\right)_6\right]X_3$$

d) Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Salze.

1. Verbindungen der Karbonsäuren mit anorganischen Säuren.

Wir können diese Verbindungen, denen im einfachsten Fall die Formel

$$\begin{array}{l} R{-}C{=}O \quad HX \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OH \end{array}$$

zukommt, als Oxoniumsalze der Karbonsäuren betrachten. Ihre Zahl ist noch recht klein Außer einigen Hydrochloriden und Hydrobromiden

$2CH_3.COOH, 3HCl$ [7]) F. = -53^0 $2CH_3.COOH, HBr$ [8]) F. = $+7$ bis $+8^0$,

[1]) Beilst. III, Bd. I, 1294, 1295. [2]) Pharm Ztg. **62**, 603 [1917]. [3]) Menschutkin, C **1906**, II, 1841. [4]) Sell, J. **1882**, 381; **1889**, 1947, Werner u. Kalkmann, A. **322**, 313 [1902]; P. Pfeiffer, B. **36**, 1926 [1903]. [5]) Barbieri, C. **1913**, II, 1034. [6]) Barbieri, C. **1915**, II, 23. [7]) Mc. Intosh, C. **1906**, II, 101. [8]) Tschitschibabin, C. **1907**, I, 798.

kennen wir noch eine Reihe von Sulfaten:

$CH_3.CH{=}CH.COOH, H_2SO_4$ [1]) F. 24,5°
$C_6H_5.COOH, H_2SO_4$ [1]) F. 87,5°
$C_6H_5.CH_2.COOH, H_2SO_4$ [1]) F 62°
$C_6H_5.CH{=}CH.COOH \left\{\begin{array}{l} H_2SO_4 \text{[1]) und} \\ 1{,}5 H_2SO_4 \end{array}\right.$
$C_6H_4(CH_3)COOH$ (o-, m-, p-), H_2SO_4 [1]) F. 59°, 63,5°, 100°
$2C_6H_4(CH_3)COOH$ (m-), H_2SO_4 [1]) F. 79,5°
$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ CH_2.COOH \end{array}\right.$, H_2SO_4 [1]) F. 45,5°
$CH{-}COOH \parallel CH{-}COOH$ (trans), $2H_2SO_4$ [2])
$CH_3{-}C{-}COOH \parallel CH{-}COOH$ (trans), H_2SO_4 [2])
$C_6H_4(COOH)_2, H_2SO_4$ [2]).

Diese Verbindungen sind sämtlich farblos und zum Teil recht stabil.

Die Verbindungen:

C_6H_5 $CH{=}CH.COOH, (CH_3)_2AsO.OH$ [3])
$(C_6H_5)_2AsO.OH, HCl$ [4]) F. 134°
$2(C_6H_5)_2AsO.OH, HCl$ [4]) F. 111—111,5°
$(C_6H_5)_2AsO.OH, HBr$ [4]) F. 126—126,5°
$2(C_6H_5)_2AsO.OH, HBr$ [4]) F. 119,5—120°

schließen sich diesen Doppelsäuren an.

2. Verbindungen der Karbonsäuren mit anorganischen Salzen.

Auch diese Additionsprodukte sind wenig zahlreich. In der Literatur ist eine Alkalisalzverbindung $3CH_3 \cdot COOH, NaJ$ [5]) beschrieben, der sich die Kalziumsalzverbindungen

$4CH_3.COOH, CaCl_2$ [6])
$4C_2H_5.COOH, CaCl_2$ [6])
$1C_3H_7.COOH, CaCl_2$ [7])
$2C_3H_7.COOH, CaCl_2$ [6])
$2C_3H_7.COOH, CaCl_2, 2H_2O$ [7])
$4C_3H_7.COOH, CaCl_2, (C_3H_7.COO)_2Ca$ [7])

und die Magnesiumsalzverbindungen [8])

$6H.COOH, MgBr_2$ F. 88°
$6CH_3$ $COOH, MgBr_2$ F. 112°
$6CH_3.COOH, MgJ_2$ F. 142°
$6C_2H_5.COOH, MgJ_2$ F. 55—56°
$6C_3H_7.COOH, MgJ_2$ F. 68°
$6(CH_3)_2CH.CH_2.COOH, MgJ_2$

anreihen. Letztere entsprechen ausnahmslos dem koordinativ gesättigten Einlagerungstypus $[\overset{6}{Mg}(\ldots A)_6]X_2$, dem auch eine große Rolle bei den Verbindungen der Amide und Ester zukommt

Von den übrigen bisher dargestellten Säureverbindungen anorganischer Salze:

$H.COOH, CuCl_2, LiCl$ [9])
$C_6H_5.CH{=}CH.COOH, FeCl_3$ [10])
$HOOC.CH{=}CH.COOH, AlCl_3$ [11])
$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH, 4AlCl_3$ [11])
$2C_6H_5.COOH, SnCl_4$ [12])
$2C_6H_5.CH{=}CH.COOH, SnCl_4$ [10]) [12])

---

[1]) Kendall u. Carpenter, C. **1915**, I, 983. [2]) Hoogewerff u. van Dorp, Rec. **18**, 212, 213 [1899]; **21**, 352 [1902]; C. **1899**, II, 21; **1903**, I, 150. [3]) Astruc u Murco, C. **1901**, I, 227. [4]) V. Grignard u. G. Rivat, C. r. **169**, 126 [1919]; C. **1919**, III, 817. [5]) Turner u. Bissett, C. **1914**, II, 1139. [6]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1716. [7]) Lieben, Wien. Akad. **82**, 2. Abt., 1255 [1880]; C. **1881**, 68. [8]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1482. [9]) Cambi, C. **1907**, I, 1531. [10]) Rosenheim u. Levy, B. **37**, 3662 [1904]. [11]) Wilmer G. Gangloff u. W. E. Henderson, Am. Soc. **39**, 1420 [1917]; C. **1918**, I, 10. [12]) Pfeiffer, A. **376**, 307 [1910].

$CH_3.COOH, SbCl_5$ [1]
$C_6H_5.CH_2.COOH, SbCl_5$ [1]
$COOH$
$|$, $2SbCl_5$ [1]
$COOH$

$C_6H_5.COOH, SbCl_5$ [1]
$3C_6H_5.CH{=}CH.COOH, 2SbCl_5$ [2]
$CH_2.COOH$
$|$, $2SbCl_5$ [1]
$CH_2.COOH$

sind nur die des Zinns und Antimons bemerkenswert; sie stellen reine Anlagerungsverbindungen mit koordinativ gesättigten sechswertigen Zentralatomen dar:

$$[Cl_4\overset{6}{Sn}(\ \ A)_2] \quad \text{und} \quad [Cl_5\overset{6}{Sb}\ \ A],$$

entsprechen also ganz den Esteraten der beiden Chloride (siehe Seite 84).

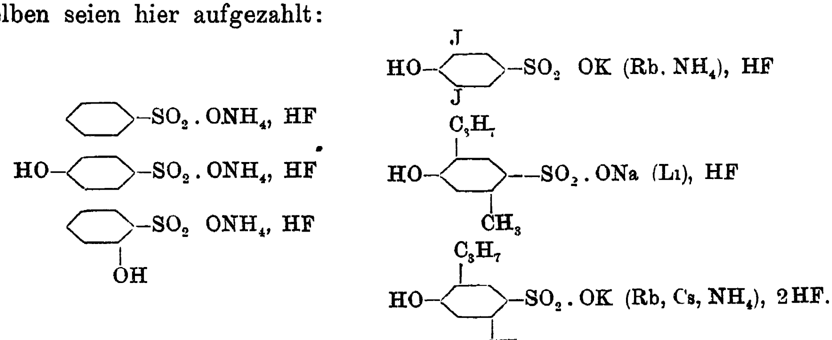
3. Verbindungen karbonsaurer Salze mit anorganischen Säuren.

Die einzigen bisher bekannten Verbindungen dieser Art sind von Weinland und Stille[3]) dargestellt worden. Es gelang ihnen an einige saure Salze der Oxalsäure und Weinsäure Fluorwasserstoff dadurch zu addieren, daß sie diese unter Zugabe des betreffenden Alkalifluorids in 40%iger Flußsäure lösten. Die Hydrofluoride

$HOOC.COOK, HF$ $\quad$ $HOOC.COORb, HF$ $\quad$ $HOOC.COONH_4, HF$

sind gut kristallisiert, doch enthalten sie den Fluorwasserstoff nur locker gebunden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren sie ihn zum Teil unter Verwitterungserscheinungen; an feuchter Luft wird der Fluorwasserstoff durch Wasser ersetzt.

Ganz ähnliche Fluorwasserstoffverbindungen leiten sich von den Alkali- und Ammoniumsalzen aromatischer Sulfonsauren ab[4]); einige derselben seien hier aufgezahlt:



4. Verbindungen karbonsaurer Salze mit anorganischen Salzen.

Diese kleine Gruppe doppelsalzartiger Verbindungen ist ebenfalls nur wenig durchgearbeitet worden. Zu erwähnen sind einige Kalzium-, Strontium- und Bariumdoppelsalze

---

[1]) Rosenheim u. Loewenstamm, B 35, 1115 [1902]. [2]) Rosenheim u Levy, B. 37, 3662 [1904]. [3]) Weinland u. Stille, A. 328, 149 [1903]. [4]) Weinland u. Stille, l c. 140.

$(CH_3 . CHOH . COO)_2Ca,\ CaCl_2,\ 6H_2O$ [1]
$(CH_3 . CHOH . COO)_2Ca,\ (H . COO)_2Ca,\ 2CaCl_2,\ 20H_2O$ [2]
$(CH_3 . COO)_2Sr,\ Sr(NO_3)_2,\ 3H_2O$ [3]
$(H . COO)_2Ba,\ Ba(NO_3)_2,\ 4H_2O$ [4]
$C_2O_4Ca,\ CaCl_2,\ 7H_2O$ [5]
$2C_2O_4Ca,\ CaCl_2,\ 24H_2O$ [5]
$3C_2O_4Ca,\ CaCl_2,\ 8H_2O$ [5]
$C_2O_4Sr,\ SrCl_2,\ 6H_2O$ [5]
$3C_2O_4Sr,\ SrCl_2,\ 16H_2O$ [5]),

denen wir noch eine Anzahl von Kupfer-, Kadmium-, Quecksilber- und Bleiverbindungen anschließen wollen:

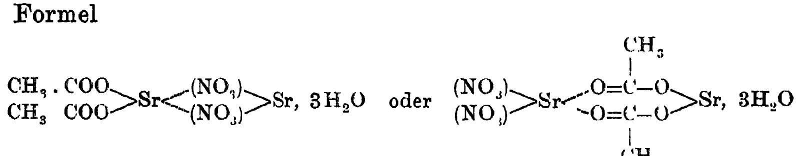
$(NH_2 . CH_2 . COO)_2Cu,\ Cu(NO_3)_2,\ 2H_2O$ [6]
$[CH_2OH(CHOH)_4COO]_2Cd,\ CdBr_2,\ H_2O$ [7]
$(CH_2OH . COO)_2Hg,\ HgCl_2$ [8]
$3(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbCl_2,\ 6H_2O$ [9]
$(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbCl_2$ [9]
$(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbBr_2$ [9]
$(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbJ_2$ [9]
$3(H . COO)_2Pb,\ Pb(NO_3)_2,\ 2H_2O$ [10]
$3(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbCl_2,\ 6H_2O$ [11]
$3(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbJ_2,\ CH_3 . COOH$ [12] F. 202—205°
$(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbJ_2,\ 2CH_3 . COOK$ [12] F. 208° usw.

In dieser Tabelle sind eine Reihe von Salzen enthalten, deren systematische Stellung unsicher ist. So könnte das Salz $(CH_3 \cdot COO)_2Pb,\ PbCl_2$ auch eine halb so große Molekulargröße besitzen, und, entsprechend der Formel $Pb{<}^{Cl}_{O \cdot CO \cdot CH_3}$, zu den gemischten Salzen gehören. Wir haben noch kein Mittel an der Hand, um zwischen beiden Auffassungen zu entscheiden.

Ihrer Konstitution nach müssen wir die anorganisch-organischen Doppelsalze ganz den rein anorganischen und den rein organischen an die Seite stellen. Ungewiß bleibt im allgemeinen nur, ob die anorganischen oder die organischen negativen Reste die Bindung der Komponenten übernehmen, ob z. B. das Salz

$$(CH_3 . COO)_2Sr,\ Sr(NO_3)_2,\ 3H_2O$$

die Formel



besitzt [13]).

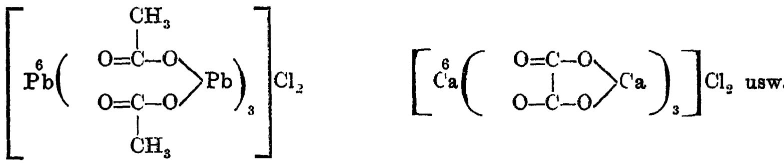
Die Doppelsalze

$3(H . COO)_2Pb,\ Pb(NO_3)_2$ $\qquad$ $3C_2O_4Ca,\ CaCl_2$
$3(CH_3 . COO)_2Pb,\ PbCl_2$ $\qquad$ $3C_2O_4Sr,\ SrCl_2$

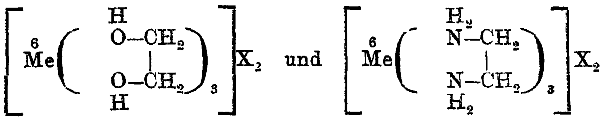
werden am einfachsten als koordinativ gesättigte Einlagerungsverbindungen

---

[1]) Engelhardt u. Maddrell, A. **63**, 88 [1847]. [2]) C. Böttinger, A. **188**, 329 [1877]. [3]) Hauer, J. **1858**, 281. [4]) Ingenhoes, B. **12**, 1680 [1879]. [5]) Beilst. IV, Bd. II, 515. [6]) Boussingault, A. **39**, 310 [1841]. [7]) E. Fischer u. Fay, B. **28**, 1977 [1895]. [8]) Beilst. IV, Bd. III, 232. [9]) Carius, A. **125**, 87 [1863]. [10]) E. Lucius, A. **103**, 113 [1857]. [11]) Carius, l. c. [12]) White, C. **1904**, I, 431. [13]) Siehe hierzu auch die Bemerkungen auf S. 101 über die Kristallstruktur von Doppelsalzen.



aufgefaßt, also den Triglykol- und Triäthylendiaminsalzen



zugeordnet. Doch liegt ein Beweis für diese Ansicht noch nicht vor, wie überhaupt die anorganisch-organischen Doppelsalze noch eingehend untersucht werden müssen.

Im Anschluß an diese Salze mögen noch einige interessante Doppelverbindungen erwähnt werden, die als organische Komponente ein alkylsulfonsaures Salz enthalten:

$4CH_3.SO_2.ONa.$ NaJ
$4C_2H_5.SO_2.ONa,$ NaJ

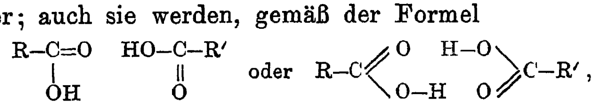
$4C_2H_5.SO_2$ OK, KJ
$4C_2H_5.SO_2.OK,$ KBr
$4C_2H_5.SO_2.ONa,$ NaSCN.

Strecker und Collmann[1]) erhielten sie durch direkte Vereinigung der Komponenten in wäßriger Lösung. Nach Rosenheim und Sarow[2]) entstehen sie ferner bei der Einwirkung von Alkalisalzen auf Alkylsulfonsäureester, äthylschwefligsaures Natrium und Diathylsulfit. Bei den beiden letzteren Reaktionen findet eine Umlagerung des Sulfittypus in den stabileren Sulfonsäuretypus statt.

5. Verbindungen der Karbonsäuren untereinander[3]).

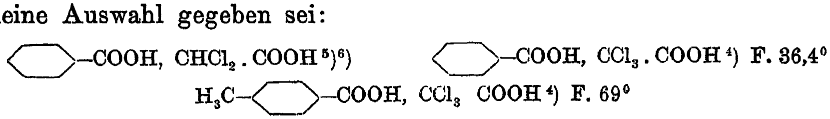
(Bimolekulare Säureformen, Racemate)

Den unter 1 beschriebenen Vereinigungen der Karbonsäuren mit anorganischen Säuren entsprechen die Verbindungen der Karbonsäuren untereinander; auch sie werden, gemäß der Formel

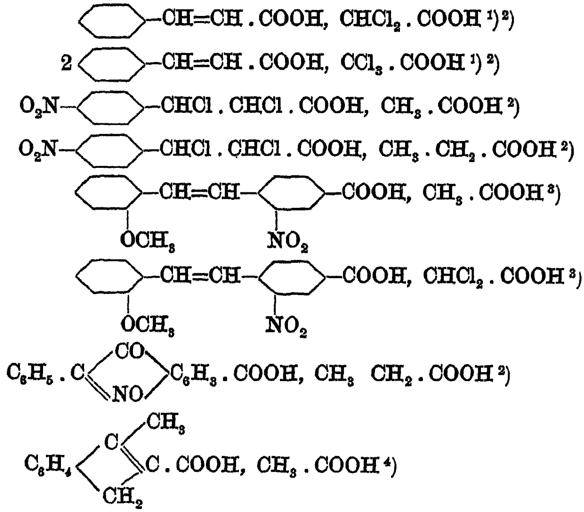


am einfachsten zu den Oxoniumsalzen gerechnet.

Die bisher isolierten Verbindungen dieser Art, von denen hier eine kleine Auswahl gegeben sei:



[1]) A. Strecker u. A. Collmann, A. **148**, 106 [1868]. [2]) Rosenheim u. Sarow, B. **38**, 1302 [1905]. [3]) P. Pfeiffer, B. **47**, 1580 [1914]. [4]) Kendall, C. **1914**, II, 989. [5]) Hoogewerff u. van Dorp, C **1903**, I, 150. [6]) P. Pfeiffer, B. **47**, 1580 [1914].



$CBr \equiv C.COOH$, $CHBr = CBr.COOH$ [5]
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$, $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ [6]

entsprechen fast ausnahmslos der einfachsten Formel R COOH, R'·COOH. Abweichend zusammengesetzt ist nur das Trichlorazetat der Zimtsäure $2\,C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$, $CCl_3 \cdot COOH$.

Kendall[7]) ist der Ansicht, daß sich im besonderen starke und schwache Säuren zu Molekülverbindungen miteinander vereinigen. Das Versuchsmaterial ist aber meines Erachtens noch zu klein, um bindende Schlüsse ziehen zu können.

Ein Vereinigungsprodukt zweier Säuren stellt nach den Untersuchungen von Wieland und Sorge[8]) auch die Choleinsäure der Galle dar; sie ist eine Molekülverbindung aus acht Molekülen Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ und einem Molekül einer höheren Fettsäure (Palmitinsäure oder Stearinsäure). Dieser Gallensäure schließen sich analog konstituierte Verbindungen niederer Fettsäuren an, die aber im Komplex eine um so geringere Zahl von Desoxycholsäuremolekülen enthalten, je einfacher die Zusammensetzung der Fettsäure ist:

$CH_3(CH_2)_{16}COOH,\ 8\,C_{24}H_{40}O_4$	$CH_3(CH_2)_2COOH,\ 4\,C_{24}H_{40}O_4$
$CH_3(CH_2)_{14}COOH,\ 8\,C_{24}H_{40}O_4$	$CH_3.CH_2.COOH,\ 3\,C_{24}H_{40}O_4$
$CH_3(CH_2)_6COOH,\ 5\,C_{24}H_{40}O_4$	$CH_3.COOH,\ 1\,C_{24}H_{40}O_4$.

Wieland und Sorge glauben aus der Zusammensetzung dieser Molekülverbindungen, wie aus der Nichtexistenz einer entsprechenden

---

[1]) Hoogewerff u. van Dorp, C. **1908**, I, 150. [2]) P. Pfeiffer, B. **47**, 1580 [1914]. [3]) P. Pfeiffer, B. **49**, 2426 [1916]. [4]) W. Roser, A. **247**, 158 [1888]. [5]) Beilst. IV, Bd. II, 478. [6]) P. Waentig u G. Pescheck, Ph. Ch. **98**, 529 [1919]. [7]) Kendall, C. **1914**, II, 989. [8]) H. Wieland u. H. Sorge, H. **97**, 1 [1916].

Verbindung mit Ameisensäure, den Schluß ziehen zu müssen, daß die Methyl- resp. Methylengruppen der Fettsäuren die chemische Affinität zur Bindung der Desoxycholsäuremoleküle hergeben. Ist diese Ansicht richtig, so sind die Wieland-Sorge'schen Additionsprodukte in konstitutioneller Beziehung von den übrigen gegenseitigen Vereinigungen organischer Säuren zu trennen [1]).

Im Verlaufe ihrer Untersuchung stellten Wieland und Sorge weiterhin fest, daß auch Vereinigungen von desoxycholsauren Salzen mit fettsauren Salzen existieren, wie schon daraus hervorgeht, daß sich die Natronseifen spielend leicht in einer Lösung von desoxycholsaurem Natrium auflösen. Da sich außerdem Verbindungen der Desoxycholsäure mit Kohlenwasserstoffen, wie Xylol und Naphtalin, darstellen lassen:

$$C_6H_4(CH_3)_2,\ 2C_{24}H_{40}O_4 \qquad C_{10}H_8,\ 2C_{24}H_{40}O_4,$$

ferner die wäßrige Lösung eines Desoxycholats Stoffe, wie Anilin, Diphenylamin, Nitrobenzol, Azobenzol, Benzoesäureester, Phenolblau, Kolophonium, Chinin, Strychnin, Kampfer usw. auflöst, so ist damit das große Additionsvermögen der Desoxycholsäure zur Genüge gekennzeichnet; der Ausspruch der Autoren, daß ihre Versuche ganz neues Licht auf die physiologische Bedeutung der Galle werfen, ist sicher gerechtfertigt.

Die Kampfer-Choleinsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O,\ 2C_{24}H_{40}O_4$ (F. 180°) wird unter dem Namen Kadechol [2]) als Heilmittel in den Handel gebracht.

Leider ist die Konstitution der Desoxycholsäure noch unbekannt, so daß wir nicht wissen, durch welche konstitutionellen Eigentümlichkeiten das starke Anlagerungsvermögen dieser Säure bedingt wird.

Ausgehend von der Tatsache, daß sich Säuren miteinander zu Molekülverbindungen vereinigen, können wir uns eine recht einfache Vorstellung von der Natur der polymeren Säureformen bilden.

Es ist ja bekannt, daß die Karbonsäuren im gasförmigen, geschmolzenen und gelösten Zustand Gleichgewichte zwischen monomolekularer und dimolekularer Form darstellen:

$$2R.COOH \rightleftarrows (R.COOH)_2$$

Je nach der chemischen Natur der Säure und den vorliegenden äußeren Bedingungen liegt das Gleichgewicht bald mehr zugunsten der monomolekularen, bald mehr zugunsten der dimolekularen Form.

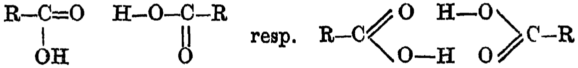
Die Polymerisation der Säuren im flüssigen Zustand geht z. B. aus den anomal kleinen Werten der Temperaturkoeffizienten ihrer Ober-

---

[1]) Vielleicht bilden in den Wieland-Sorge'schen Verbindungen die Fettsäuremoleküle die Zentren, um die sich die Desoxycholsäuremoleküle gruppieren; die Fettsäuremoleküle besäßen dann die maximale Koordinationszahl 8. [2]) C. F. Böhringer & Sohn, Nieder-Ingelheim. vgl B. phrm 31. 88 [1921]; C. 1920, III, 425

flächenspannungen hervor. Ueber die polymere Natur indifferenten Lösungsmitteln orientieren uns Verteilungsversuche, wie auch Versuche über die Geschwindigkeit, mit der die gelösten Säuren durch Amylen verestert werden, usw. [1]).

Den Anschluß der dimolekularen Säureformen an die Vereinigungen der Säuren untereinander erreichen wir dadurch, daß wir sie als Molekülverbindungen R · COOH, R′ COOH betrachten, in denen die beiden Radikale R und R′ identisch sind. Damit ist für die polymeren Säuren die Konstitutionsformel



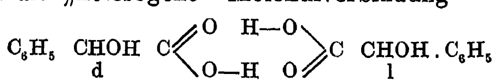
gegeben.

Diese Ueberlegungen führen uns zu einer recht einfachen Erklärung zahlreicher Racemate, wie z. B. der dl-Mandelsäure und verwandter Verbindungen.

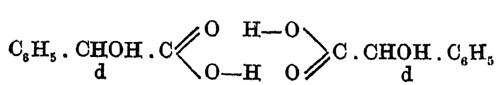
Die beiden aktiven Mandelsäuren, die d-Mandelsäure und die l-Mandelsäure, sind, analog etwa der Phenylessigsaure, in indifferenten Lösungsmitteln weitgehend polymerisiert. Nach der Größe der Molekulargewichtswerte zu schließen, haben wir es auch bei ihnen, wie bei den gewöhnlichen Karbonsäuren, mit Gleichgewichten zwischen monomerer und dimerer Form zu tun:

$$2\,C_6H_5 . CHOH . COOH \rightleftarrows (C_6H_5 . CHOH . COOH)_2 .$$

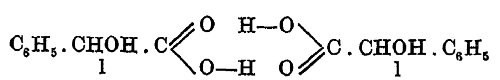
Diese Tatsache macht die Existenz der racemischen dl-Mandelsäure ohne weiteres verständlich, ohne daß es nötig wäre eine spezifische Wirkung des Antipodencharakters der Komponenten heranzuziehen. Die dl-Mandelsäure stellt sich als „heterogene“ Molekülverbindung



ganz den „homogenen“ Molekülverbindungen dd-Mandelsäure und ll-Mandelsäure



und



an die Seite.

Die Hauptaufgabe der weiteren Untersuchung der echten Racemate besteht jetzt darin, ihre einzelnen Vertreter bestimmten Gruppen von Molekülverbindungen zuzuordnen; ob sich diese Aufgabe restlos lösen läßt, kann nur die Erfahrung zeigen.

---

[1]) Siehe hierzu die Angaben in Nernst, „Theoretische Chemie“, Aufl. VI, 281, 466, 492 usw., Nernst, Ph. Ch. 8, 110 [1891]; Hendrixson, Z. a. Ch. 13, 73 [1897].

6. Die sauren Salze der Karbonsäuren[1]).

(Vereinigungen karbonsaurer Salze mit Karbonsäuren.)

Ueber die sauren Salze der Karbonsäuren sind wir praktisch wie theoretisch gut orientiert; vor allem wissen wir heute, daß die Monokarbonsäuren, obgleich sie nur eine einzige Karboxylgruppe enthalten, mit derselben Leichtigkeit saure Salze geben, wie die mehrbasischen Säuren. Da sich die sauren Salze der Polykarbonsäuren meist ohne jede Schwierigkeit auf Grund der üblichen Valenzlehre deuten lassen, so sollen sie hier nicht näher besprochen werden. Hingegen bedürfen die sauren Salze der Monokarbonsäuren, die typische organische Molekülverbindungen sind, einer näheren theoretischen Erörterung.

Es sei hier zunächst eine tabellarische Zusammenstellung einiger der wichtigsten sauren Salze der Monokarbonsäuren gegeben; sie sind nach dem basischen Bestandteil geordnet:

Saure Salze mit Ammoniak und Aminen:

$2CH_3.COOH, NH_3$ [2])	$2C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$, Py [8])
$2C_2H_5.COOH, NH_3$ [3])	$2C_6H_4(OH)COOH$ (o-), Py [8])
$2CH_3(CH_2)_{10}COOH, NH_3$ [4])	$2C_6H_4(NO_2)COOH$ (o-, m-, p-), Py [8])
$2CH_3(CH_2)_{14}COOH, NH_3$ [5])	$2C_6H_3(NO_2)_2COOH$ (2, 4; 3, 5), Py [8])
$2C_6H_5.COOH, NH_3$ [6])	———
$2C_6H_5\ CH{=}CH.COOH, NH_3$ [7])	$3(CH_3)_2CH.CH_2.COOH, NH_3$ [9])

Saure Natriumsalze:

$H.COONa, H.COOH$ [10]) $CH_3\ COONa, 2CH_3.COOH$ [11])

$CH_3.COONa, CH_3.COOH$ [11]) $CH_3(CH_2)_{14}COONa, CH_3(CH_2)_{14}COOH$ [12])

$CH_3(CH_2)_{16}COONa, CH_3(CH_2)_{16}COOH$ [12])

$C_6H_5.CH{=}CH.COONa, C_6H_5.CH{=}CH.COOH$ [13])

Saure Kaliumsalze:

$CH_3.COOK, CH_3.COOH$ [14]) $CH_3.COOK, 2CH_3.COOH$ [14])

$CH_3.CH{=}CH.COOK, CH_3.CH{=}CH.COOH$ [15])

$CH_2Cl.COOK, CH_2Cl.COOH$ [16]) $C_6H_5.COOK, C_6H_5\ COOH$ [6])

$CH_3(CH_2)_{16}COOK, CH_3(CH_2)_{16}COOH$ [12])

Saure Kalziumsalze

$(CH_3.COO)_2Ca, CH_3\ COOH, H_2O$ [17])

$(CH_3.CHOH.COO)_2Ca, 2CH_3.CHOH.COOH, 2H_2O$ [18])

$2(C_2H_5.COO)_2Ca, C_2H_5.COOH, 5H_2O$ [19])

---

1) Pfeiffer, B 47, 1580 [1914]. 2) Kraut, J. 1863, 321. 3) F. Sestini, Z. 7, 34 [1871]; C. 1871, 178. 4) Oudemans, J. 1863, 331 5) Frémy, A. 36, 46 [1840]. 6) Farmer, C. 1904, I, 509. 7) Carrick, J. pr. [2] 45. 514 [1892]. 8) Pfeiffer, B. 47, 1581 [1914]. 9) R. Reik, M. 23, 1053 [1902] 10) Groschuff, B. 36, 1783 [1903]. 11) Abe, C. 1911, II, 440; Beilst. IV, Bd. II, 107; H. Lescoeur, A. ch. [6] 28, 248 [1893]. 12) Beilst IV, Bd. II, 372 13) W. H. Perkin, J. 1877, 789. 14) Beilst. IV, Bd. II, 108. 15) Pinner, B. 17, 2008 [1884]. 16) R. Hoffmann, A. 102, 9 [1857]. 17) Villiers, Bl [2] 30, 175 [1878]; C. 1877, 371, 786, 1878, 130. 18) Engelhardt u. Maddrell, A. 63, 118 [1847]. 19) Mixter, Am. 8, 345 [1886]; C. 1886, 1315.

Saure Strontiumsalze:

$(CH_3.COO)_2Sr, CH_3.COOH, 2H_2O$ [1] $(C_2H_5.COO)_2Sr, C_2H_5.COOH, 3^1/_2H_2O$ [2]

Saure Bariumsalze:

$(CH_3.COO)_2Ba, CH_3.COOH, 2H_2O$ [1]

$(CH_3.COO)_2Ba, 2CH_3.COOH, 2H_2O$ [1] (?)

$[C_6H_4(NO_2)COO]_2Ba, C_6H_4(NO_2)COOH$ [3].

Saures Bleisalz.

$[(CH_3)_3C.COO]_2Pb, (CH_3)_3C.COOH$ [4].

Die sauren Salze mit Ammoniak und Aminen enthalten fast ausnahmslos auf ein Molekül NH_3 resp. Amin zwei Moleküle Säure, entsprechend den Formeln: $2R \cdot COOH, NH_3$ und $2R \cdot COOH$, Amin; nach dem abweichenden Typus $3R \cdot COOH, NH_3$ ist das saure isovaleriansaure Ammonium $3(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COOH, NH_3$ und vielleicht auch das saure ameisensaure Pyridin $3H \cdot COOH$, Py zusammengesetzt [5]). Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den sauren Natrium- und Kaliumsalzen. Auch hier überwiegt bei weitem der „normale" Typus $R \cdot COOMe, R \cdot COOH$. Von Salzen der komplizierteren Formel $R \cdot COOMe, 2R \cdot COOH$ sind vor allem folgende bekannt:

$CH_3 COONa, 2CH_3.COOH$ [6]) $CH_3.COOK, 2CH_3.COOH$ [6])

$(CH_3)_2CH.CH_2.COONa, 2(CH_3)_2CH.CH_2.COOH$ [7])

$(CH_3)_2CH.CH_2.COOK, 2(CH_3)_2CH.CH_2.COOH$ [7])

$(CH_3)_3C.COOK, 2(CH_3)_3C.COOH$ [4]).

Ihnen schließt sich noch ein Salz der Abietinsäure $C_{18}H_{27} \cdot COOK, 3C_{18}H_{27} \cdot COOH$ [8]) vom Typus 1:3 an, dessen Nachprüfung sehr erwünscht wäre.

Die wenigen bisher bekannten sauren Lithium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze haben die einfache Formel $R \cdot COOMe, R\ COOH$ [9]).

Zusammenfassend können wir sagen, daß die bei weitem überwiegende Zahl der sauren Salze der Monokarbonsäuren mit einwertigem Metallatom resp. einwertigem Ammoniumradikal auf zwei Molekule Säure ein Metallatom resp. ein Molekül Amin enthält, entsprechend den Formeln

$R\ COOMe, R.COOH$ und $2R.COOH$, Amin

Außerdem treten noch saure Salze auf, an denen drei Säuremolekule beteiligt sind [10]).

Saure Salze mit zweiwertigem Metallatom sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden. Nach den für sie im allgemeinen gultigen Formeln

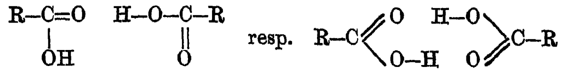
$(R.COO)_2\overset{II}{Me}, R.COOH$ und $(R.COO)_2\overset{II}{Me}, 2R.COOH$

schließen sie sich ganz den sauren Salzen einwertiger Metalle an.

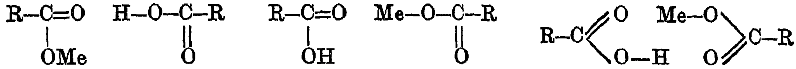
---

[1]) Beilst IV, Bd. II, 112. [2]) Beilst IV, Bd. II, 238 [3]) Salkowski, B. **9**, 25 [1876]. [4]) Butlerow, A. **173**, 369 [1874]. [5]) Ein Salz $5CH_3.COOH, 2NH_3, H_2O$ siehe Beilst III, Bd. I, 401. [6]) Siehe die Tabelle. [7]) H. Lescoeur, Bl. [2] **27**, 104 [1877], J. **1877**, 711. [8]) Beilst. III, Bd II, 1436 [9]) Siehe z B. Jaeger, C. **1911**, II, 1852; Beilst. III, Bd. *I, 142. [10]) Wie G. Bredig u. R A. Joyner (Z. El. **24**, 294 [1918]) physikochemisch nachgewiesen haben, bilden organische Basen mit einem Ueberschuß von Karbonsäuren in m-Xylollösung saure Salze, die im Maximum auf 1 Mol. Base 3 Mol Saure enthalten.

Diese über die sauren Salze der Monokarbonsäuren mitgeteilten Tatsachen führen ohne weiteres zu der Ansicht, daß die Mehrzahl von ihnen auf die bimolekularen Säureformen



zu beziehen ist, so daß ihnen eine der folgenden Formeln

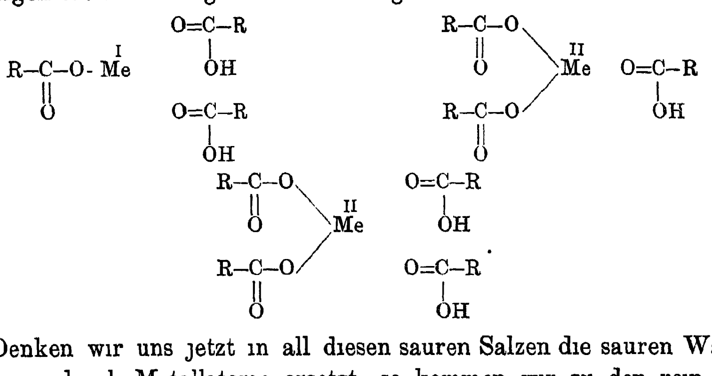


I II III

zukommt.

Die Formeln II und III würden es begreiflich machen, daß saure Silbersalze bei Monokarbonsäuren nicht existieren, denn Nebenvalenzabsättigungen zwischen Silber- und Sauerstoffatomen sind außerordentlich selten, womit ja auch zusammenhängt, daß Silbersalze meist wasserfrei kristallisieren.

Für die „übersauren" Salze R · COOMe, 2R · COOH und für die sauren Salze mit zweiwertigen Metallatomen $(R \cdot COO)_2\overset{II}{Me}$, R · COOH und $(R \cdot COO)_2\overset{II}{Me}$, 2R · COOH erhalten wir in sinngemäßer Uebertragung der obigen Formulierungen die zentral gebauten Konstitutionsformeln:



Denken wir uns jetzt in all diesen sauren Salzen die sauren Wasserstoffatome durch Metallatome ersetzt, so kommen wir zu den rein organischen Doppelsalzen mit untereinander gleichen Säureresten; ihrer Besprechung ist im wesentlichen das folgende Kapitel gewidmet.

7. Doppelsalze organischer Säuren.

Die Doppelsalze organischer Säuren schließen sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften den rein anorganischen und den anorganisch-organischen Doppelsalzen an, welch letztere Seite 91 ff. zusammengestellt sind. Ihre Beständigkeit wechselt von Fall zu Fall; systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Stabilität von der Natur der organischen Säuren und der Metallatome liegen noch nicht

vor. Wir kennen Doppelsalze organischer Säuren, die in wäßriger Lösung wieder mehr oder weniger vollständig in ihre Komponenten zerfallen, aber auch solche, z. B. die Doppeloxalate des Chroms, die derartig stabil sind, daß sie in wäßriger Lösung im wesentlichen in Metallionen und negative Komplexionen dissoziieren, also typischen Komplexsalzcharakter haben.

Um das vorliegende experimentelle Material möglichst gut überschauen zu können, wollen wir zunächst die Doppelsalze mit gleichen Säureresten aber verschiedenen Metallatomen besprechen; dann werden die Doppelsalze mit verschiedenartigen Säureresten aber gleichen Metallatomen zusammengefaßt. Wesentliche konstitutionelle Unterschiede bestehen zwischen den Doppelsalzen der beiden Reihen natürlich nicht; im Sinne unserer früheren Darlegungen werden wir ganz allgemein annehmen, daß das Metallatom der einen Salzkomponente nebenvalenzartig an den Karbonylsauerstoff der zweiten Komponente gebunden ist.

Doppelsalze mit gleichen Säureresten.

Wir beginnen mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Doppelsalze einbasischer Säuren:

$(C_2H_5.COO)_2Ba$, $(C_2H_5.COO)_2Ca$ [1])
$2(H.COO)_2Ba$, $(H.COO)_2Cu$, $4H_2O$ [2])
$(H.COO)_2Ba$, $(H.COO)_2Cd$, $2H_2O$ [2])
$(CH_3.COO)_2Pb$, CH_3 COONa, $1^1/_2H_2O$ [3])
$(CH_3.COO)_3Tl$, $CH_3.COOMe$ [4])
$(H.COO)_3$ Fe, $3H.COONa$ [5])
$(H.COO)_3V$, $3H.COONa$ [6])
$(CH_3.COO)_3Au$, $CH_3.COOMe$ [7])
($Me = {}^{Mg}/_2$, ${}^{Ca}/_2$, ${}^{Sr}/_2$, ${}^{Ba}/_2$, ${}^{Pb}/_2$) usw.

Von diesen Salzen sind die goldhaltigen Doppelazetate $(CH_3 \cdot COO)_3Au$, $CH_3 \cdot COOMe$, die das komplexe Ion $[Au(OCOCH_3)_4]$ enthalten, offenbar die vollständigen Analoga der Chloroauriate:

$$AuCl_3, ClMe = \begin{matrix} Cl \searrow \\ Cl \rightarrow Au \quad ClMe, \\ Cl \nearrow \end{matrix}$$

also folgendermaßen zu schreiben:

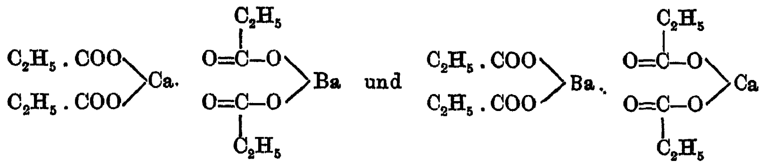
$$(CH_3.COO)_3Au \quad O{=}C{<}^{CH_3}_{OMe}$$

Ihnen entsprechen weitgehend die blei-, thallium-, eisen- und vanadinhaltigen Doppelsalze.

Nicht so einfach liegt die Frage nach der Konstitution des Kalzium-barium-propionats $(C_2H_5 \cdot COO)_2Ba$, $(C_2H_5 \cdot COO)_2Ca$. Stellen wir uns auf den Boden der klassischen Koordinationslehre, so sind folgende zwei Formulierungen als gleichberechtigt anzusehen:

---

1) A. Fitz, B. **13**, 1312 [1880]; **14**, 1084 [1881]. 2) Beilst. IV, Bd. II, 16. 3) Rammelsberg, J. **1855**, 503. 4) R. J. Meyer u. Goldschmidt, B. **36**, 242 [1903]. 5) Weinland, B. **46**, 3144 [1913]. 6) Barbieri, C. **1916**, II, 642. 7) Weigand, Z. Ang. **19**, 139 [1906]; C. **1906**, I, 996.



Im Sinne der modernen Kristallstrukturlehre ist aber die Annahme wahrscheinlicher, daß in dem Kristallgefüge dieses Salzes Ca- und Ba-Atome miteinander abwechseln, indem sich so ineinandergeschachtelte Radikale $[CaX_n]$ und $[BaX_n]$ ausbilden.

Von den Doppelsalzen zweibasischer Säuren sind am besten die Doppeloxalate (Oxalatosalze) untersucht. Wir kennen schon mehr als dreihundert Verbindungen dieser Art; sie lassen sich nach Werner [1]) auf die allgemeinen Formeln:

$$\overset{II}{Me}(C_2O_4)_2R_2 \quad (Me = V,\ Cr,\ Mn,\ Fe,\ Co\ usw.)$$

$$\left.\begin{array}{l}\overset{III}{Me}(C_2O_4)_2R \\ \overset{III}{Me}(C_2O_4)_3R_3\end{array}\right\} (Me = V,\ Cr,\ Mn,\ Fe,\ Co.\ Rh\ usw.)$$

$$\overset{IV}{Me}(C_2O_4)_4R_4 \quad (Me = Zr\ ^{2)},\ U\ ^{3)},\ Th\ ^{4)})$$

beziehen. Ihnen schließen sich noch einige Doppelsalze der Malonsäure und der Brommaleinsäure an, z. B.:

$$\left(CH_2\begin{array}{l}\diagup COO \\ \diagdown COO\end{array}\right)_3 FeK_3,\ 2H_2O\ ^{5)} \quad \left(CH_2\begin{array}{l}\diagup COO \\ \diagdown COO\end{array}\right)_3 CrK_3,\ 3H_2O\ ^{6)} \quad \left(\begin{array}{l}CBr.COO \\ \| \\ CH.COO\end{array}\right)_2 CaNa_2,\ 4H_2O\ ^{7)}.$$

Es sollen an dieser Stelle nur die Konstitutionsformeln der Doppeloxalate des Chroms näher erläutert werden; die übrigen Doppeloxalate bieten, mit Ausnahme etwa der Verbindungen des Zirkoniums, Urans und Thoriums, nichts prinzipiell Neues, auch sind sie viel weniger genau untersucht.

Die blauen Chromdoppeloxalate (Oxalatochromiate) $Cr(C_2O_4)_3R_3,\ n\,H_2O$ sind typische Komplexsalze, indem sie in wäßriger Lösung neben den Metallionen R^+ Komplexionen $[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$ geben:

$$[Cr(C_2O_4)_3]R_3 \rightleftarrows [Cr(C_2O_4)_3]^{---} + 3R^+.$$

Die Wassermoleküle nehmen am Aufbau des komplexen Radikals nicht teil [8]); sie können durch schwaches Erwärmen entfernt werden, ohne daß damit eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften der Salze verbunden wäre.

---

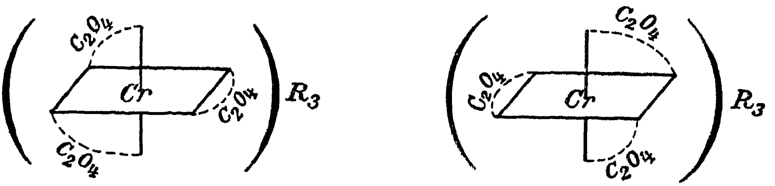
[1]) Werner, N. Ansch. Aufl III, S. 136 ff. [2]) Venable u. Baskerville, Am. Soc. 19, 13 [1897]; C. 1897, I, 905. [3]) Beilst IV, Bd. II, 525. [4]) Rosenheim, Samter u. Davidsohn, Z. a. Ch. 35, 424 [1903]. [5]) A. Scholz, M. 29, 439 [1908]. [6]) Lapraik, J. pr. [2] 47, 321 [1893]. [7]) Kekulé, A. Spl 1, 375 [1861]. [8]) Siehe z. B. Pfeiffer, A. 346, 28 [1906].

Berücksichtigen wir nun unsere Erfahrungen über die Additionsreaktionen am Karbonylsauerstoff und die starke Tendenz zur Bildung stabiler Fünfringsysteme, so kommen wir für die blauen Oxalatochromiate ohne weiteres zu der Konstitutionsformel

$$\overset{6}{\mathrm{Cr}}\left(\begin{array}{l} \diagup \mathrm{O{-}C{=}O} \\ \quad\ \ \ \ | \\ \diagdown \mathrm{O{=}C{-}OR} \end{array}\right)_3,$$

nach der intramolekulare Nebenvalenzabsättigung zwischen dem Chromatom und drei Karbonylsauerstoffatomen der Oxalsäurereste stattfindet, unter Herausbildung eines koordinativ gesättigten Chromatoms [Koordinationszahl des Chroms = 6] [1]). Diese Konstitutionsformel ist nach allen unseren Kenntnissen über die Konfiguration koordinativ gesättigter komplexer Chromsalze sterisch so zu deuten, daß die mit dem Chromatom verbundenen sechs Sauerstoffatome in Oktaederecken um dieses gelagert sind.

Konstruieren wir jetzt für das blaue Doppeloxalat ein räumliches Modell, so erkennen wir sofort, daß keine Symmetrieebene vorhanden ist, das Salz also in zwei optisch aktiven Formen, einer d- und einer l-Form auftreten muß:



In der Tat ist es Werner [2]) gelungen, die Salze $[Cr(C_2O_4)_3]R_3$ in eine d- und eine l-Form zu zerlegen und so ihrer Konstitution und Konfiguration nach definitiv sicherzustellen. Die spezifische Drehung beträgt für das wasserfreie Kaliumsalz $[\alpha]_G = \pm 1300^0$, hat also einen extrem hohen Wert.

Von den übrigen Doppeloxalaten des Typus $[\overset{III}{Me}(C_2O_4)_3]R_3$ haben sich die Kobaltsalze [3]) $[Co(C_2O_4)_3]R_3$ und die Rhodiumsalze [4]) $[Rh(C_2O_4)_3]R_3$ ebenfalls aktivieren lassen; ihnen schließen sich nach neuesten Untersuchungen optisch aktive Doppelmalonate des Chroms und Rhodiums an:

$$\left[\mathrm{Cr}\left(\begin{matrix}\mathrm{O\,.\,CO}\\ \mathrm{O\,.\,CO}\end{matrix}\!>\!\mathrm{CH_2}\right)_3\right]\mathrm{K_3} \quad \text{und} \quad \left[\mathrm{Rh}\left(\begin{matrix}\mathrm{O\ \ CO}\\ \mathrm{O\ \ CO}\end{matrix}\!>\!\mathrm{CH_2}\right)_3\right]\mathrm{K_3}$$ [5])

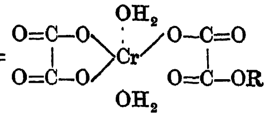
Auch diese Komplexsalze sind oktaedrisch aufgebaut.

Eine recht interessante Isomerieerscheinung zeigen die roten Chromdoppeloxalate $Cr(C_2O_4)_2R$, nH_2O [6]). Bei diesen Doppeloxalaten gehören

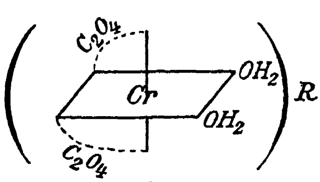
---

[1]) Werner, N. Ansch. Aufl. III, 139. [2]) Werner, B. **45**, 3061 [1912]. [3]) Werner, N. Ansch. Aufl. III, 362. [4]) Jaeger, C. **1918**, I, 165; Werner, B. **47** 1954 [1914]. [5]) Woldendorp, C. **1920**, I, 199. [6]) Werner, A. **406**, 261 [1914].

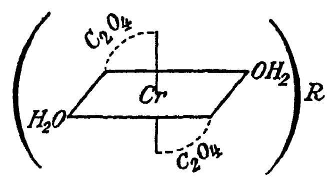
zwei Wassermoleküle zu dem komplexen negativen Radikal, so daß ihnen die Konstitutionsformel

$[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]R =$ 

zukommt. Gemäß dieser Formel sollten die roten Salze in einer Cis- und einer Transform auftreten, indem die beiden Wassermoleküle entweder in einer Kante oder in einer Diagonale des Oktaeders stehen können:



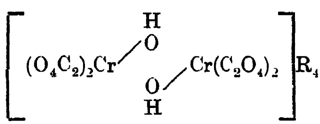
Cisform



Transform

Beide Formen existieren; wir kennen rosarote und mehr violett gefärbte Salze. Die Konfigurationsbestimmung gelang Werner folgendermaßen:

Die rosaroten Salze $[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]R$ geben mit Alkali braune Hydroxoaquosalze $[Cr(OH_2)(OH)(C_2O_4)_2]R_2$, während die violetten Salze mit Alkali in isomere grüne Hydroxoaquosalze übergehen. Von diesen isomeren Hydroxoverbindungen lassen sich nur die grün gefärbten leicht in Dioldichromsalze



überführen. Da nun die Diolsalze, bedingt durch das Ringsystem $Cr\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}Cr$, zwangsläufig Cisverbindungen sind, müssen nach den stereochemischen Prinzipien der Chromchemie die grünen Hydroxoaquosalze ebenfalls die Cis-, die isomeren braunen Salze also die Transkonfiguration besitzen. Daraus folgt weiter, daß die violetten Diaquosalze $[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]R$, die Muttersubstanzen der grünen Hydroxoaquosalze, Cisverbindungen, die rosaroten Diaquosalze, die Muttersubstanzen der braunen Hydroxoaquosalze, Transverbindungen sind.

Außer den Diaquosalzen $[Cr(OH_2)_2(C_2O_4)_2]R$ und den Hydroxoaquosalzen $[Cr(OH)(OH_2)(C_2O_4)_2]R_2$ existieren auch die Azetylierungsprodukte der letzteren, die Azetatoaquosalze $[Cr(O \cdot COCH_3)(OH_2)(C_2O_4)_2]R_2$, ferner die Dihydroxosalze $[Cr(OH)_2(C_2O_4)_2]R_3$, ganz in Uebereinstimmung mit der Oktaedertheorie, in zwei stereoisomeren Reihen.

Viel weniger gut als die Doppeloxalate des Chroms und der ver-

wandten Metalle Kobalt, Rhodium und Eisen sind die Doppeloxalate der zwei- und vierwertigen Metalle, die Verbindungen $\overset{II}{Me}(C_2O_4)_2R_2$ und $\overset{IV}{Me}(C_2O_4)_4R_4$, bekannt. Jedoch liegt es nahe anzunehmen, daß ihnen die Konstitutionsformeln

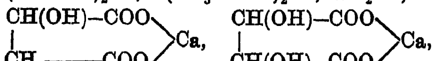


zukommen. Bemerkenswert ist besonders die Formel für die Doppeloxalate der vierwertigen Metalle, da sie ein koordinativ achtwertiges Zentralatom enthält [1]).

Doppelsalze mit verschiedenen Säureresten.

Diese Klasse von Doppelsalzen ist noch so wenig ausgebaut, daß eine kurze Aufzählung der wichtigsten Verbindungen genügt:

$H.COONa$, $CH_3.COONa$, $2H_2O$ [2]) $(CH_3.COO)_2Ba$, $(C_3H_7.COO)_2Ba$, H_2O [2])
$(H.COO)_2Pb$, $3(CH_3.COO)_2Pb$, $4H_2O$ [3])



, $6H_2O$ [4])
$(CH_2OH.CH_2.COO)_2Ca$, $(CH_2{=}CH.COO)_2Ca$, $2H_2O$ [5])
$(C_6H_5.COO)_2Ba$, $(C_6H_5CO\ NH.CH_2.COO)_2Ba$, $10H_2O$ [6])
$(C_6H_5.COO)_2Sr$, $(O_2N.C_6H_4.COO)_2Sr$, $2H_2O$ [7])
$(C_6H_{11}O_4.COO)_2Ca$, $(CH_3.COO)_2Ca$, $2H_2O$ [8]) usw.

Bei manchen dieser Salze ist es ungewiß, ob sie wirklich echte Doppelsalze MeX_2, MeY_2 sind, oder zu den gemischten Salzen $Me{<}^{X}_{Y}$ gehören; eine Entscheidung zwischen diesen beiden Schreibweisen läßt sich noch nicht fällen. (Siehe hierzu auch die Angaben auf Seite 101, oben.)

8. Basische Salze der Karbonsäuren.

Zu den Molekülverbindungen der Karbonsäuren müssen wir außer den zuletzt beschriebenen sauren Salzen und Doppelsalzen auch noch zahlreiche basische Salze rechnen. Zwei besonders charakteristische Gruppen basischer Salze seien herausgegriffen.

Schon länger bekannt sind die von Urbain und Lacombe [9]) entdeckten basischen Berylliumsalze der allgemeinen Formel

$$BeO,\ 3BeX_2 = Be_4OX_6.$$

---

1) Werner, N. Ansch. Aufl. III, 136, glaubt diesen Doppeloxalaten die Formel

$$Me(-O.CO.CO.OR)_4$$

zuschreiben zu müssen; ich möchte aus Analogiegründen die obige Koordinationsformel vorziehen. 2) A. Fitz, B. **13**, 1315 [1880]. 3) Plöchl, B. **13**, 1645 [1880]. 4) Ordonneau, Bl. [3] **6**, 262 [1891]. 5) Heintz, A. **157**, 298 [1871]. 6) Schwarz, A. **75**, 192 [1850]. 7) Salkowski, B. **10**, 1258 [1877]. 8) $(C_6H_{11}O_4)COOH$ = Chinasäure; Gundelach, B. **9**, 852 [1876] 9) G. Urbain u. H. Lacombe, C. r. **133**, 874 [1901]; Lacombe, C. r. **134**, 772 [1902]; Tanatar, C. **1904**, I, 1192; **1908**, I, 102.

Die Salze dieser Reihe, von denen das Formiat, Azetat, Propionat und Butyrat erwähnt seien, zeichnen sich durch große Stabilität aus, sie schmelzen und verdampfen ohne Zersetzung. Für das Azetat liegt der Schmelzpunkt bei 283—284 °, der Siedepunkt, unter gewöhnlichem Druck, bei 330—331 °; die Dampfdichte wurde zu 13,9 gefunden, während sich für unzersetztes Salz 13,5 berechnet.

Eine zweite Reihe basischer Berylliumsalze — sie enthalten Halogenfettsäure- und Oxysäurereste — entspricht der einfacheren Formel

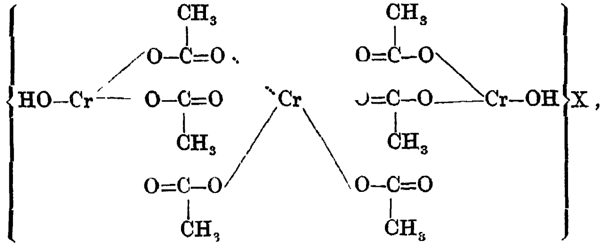
Be_2OX_2 [1]).

Die Konstitution dieser eigenartigen Berylliumverbindungen ist noch ganz rätselhaft; jedenfalls befriedigen alle Versuche, die Salze von der Orthoform der Karbonsäuren $R—C(OH)_3$ abzuleiten, durchaus nicht.

Wesentlich besser sind wir über die Konstitution der basischen Azetate des Chroms, Vanadins [2]) und Eisens, und zahlreicher verwandter Salze unterrichtet. Die maßgebenden Arbeiten auf diesem Gebiet rühren von Weinland [3]) und Werner [4]) her.

Nach diesen Forschern sind die wichtigsten basischen Chromazetate nach der Formel $[Cr_3(OH)_2(OCOCH_3)_6]X$ zusammengesetzt (X = einwertiger negativer Rest). Denken wir uns in dieser Formel die Essigsäurereste durch Reste der Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure usw. ersetzt, denken wir uns ferner die Chromatome ganz oder teilweise durch Eisen- und Vanadinatome ausgetauscht, und an all diese Salze noch Ammoniak oder Amine addiert, so kommen wir zu zahlreichen weiteren Verbindungen der Reihe.

Für das basische Chromazetat hat Werner folgendes Konstitutionsbild entworfen [5]):



das sich leicht auf die analogen Komplexsalze übertragen läßt, und dadurch noch symmetrischer gestaltet werden kann, daß man einen

[1]) Glaßmann, B. **41**, 33 [1908]. [2]) Barbieri, C. **1916**, II, 641. [3]) R. F. Weinland u. Mitarbeiter, B **41**, 3236 [1908]; **42**, 2997, 3881 [1909]; **45**, 2662 [1912], **46**, 3144 [1913]; **49**, 1003 [1916]; Z. a. Ch **67**, 167, 250 [1910]; **69**, 158 [1911]; **75**, 293 [1912]; **80**, 402 [1913]; **92**, 81 [1915]; Ar. **248**, 337 [1910]; E. Belloni, Ar. **247**, 123 [1909]. [4]) A. Werner, B. **41**, 3447 [1908]; N. Ansch. Aufl III, 282. [5]) Eine weitere Konstitutionsformel siehe in Weinland, Chemie der Komplexverbindungen, S 355.

Affinitätsausgleich zwischen Haupt- und Nebenvalenzen annimmt. Nach dieser Formel werden die einzelnen Komponenten des komplexen Moleküls durch Affinitätsabsättigungen zwischen den Chromatomen und den Karbonylsauerstoffatomen zusammengehalten, so daß sich die basischen Chromazetate in ihrer Konstitution weitgehend den sauren karbonsauren Salzen und den Doppelsalzen organischer Säuren anschließen.

Von den nahen Verwandten der basischen Chromazetate

$$[Cr_3(OH)_2(OCOCH_3)_6]X$$

beanspruchen die Eisensalze

$$[Fe_3(OH)_2(OCOCH_3)_6]X$$

und vor allem das Azetat

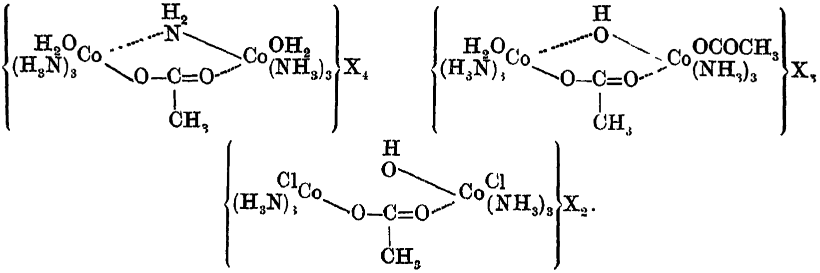
$$[Fe_3(OH)_2(OCOCH_3)_6]OCOCH_3$$

ein besonderes Interesse. Auf der Bildung dieses basischen Azetats und nicht etwa der Verbindung $Fe(OCOCH_3)_3$ beruht nach Weinland u. Gußmann[1]) die bekannte rote Farbenreaktion zwischen Eisenchlorid und Natriumazetat:

$$3\,FeCl_3 + 9\,CH_3\;COONa + 2\,H_2O = [Fe_3(OH)_2(OCOCH_3)_6]OCOCH_3 \\ + 2\,CH_3 . COOH + 9\,NaCl.$$

Versetzt man nämlich die konzentrierte tiefrote Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Alkaliazetatlösung entsteht, mit Natriumplatinchlorid, so tritt fast vollständige Entfärbung ein, und es fällt das Chloroplateat $[Fe_3(OH)_2(OCOCH_3)_6]_2PtCl_6, 10\,H_2O$ aus.

Anhangsweise sei noch auf einige mehrkernige Kobaltiake hingewiesen, bei denen die Kobaltatome durch Azetatreste miteinander verknüpft sind[2]):



5. Additionsprodukte sauerstoffhaltiger Verbindungen, Abschnitt V.

(Affinitätsabsättigung am Sauerstoff.)

Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide.

Unsere Kenntnisse über das Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze verdanken wir im wesentlichen den Arbeiten

[1]) R. F. Weinland u. E. Gußmann, Z. a. Ch. **66**, 157 [1910]. [2]) Werner N. Ansch. Aufl. III, 294, 295.

von P. Pfeiffer und seinen Schülern [1]); sie verfolgen den ausgesprochenen Zweck, einen tieferen Einblick in die wichtigen Wechselbeziehungen zwischen Eiweißkörpern und Salzen zu erhalten, als es bei dem direkten Studium der Proteine bisher möglich ist.

Es soll hier zunächst auf die Darstellung und Zusammensetzung, dann auf die Konstitution der Salzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide eingegangen werden. Es folgt eine kurze Erörterung der konstitutionellen Beziehungen zwischen diesen Salzverbindungen und den entsprechenden Verbindungen mit Säuren; dann wird die Existenz der Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung, das Aussalzen der Aminosäuren und der Einfluß der Ionen auf die Löslichkeit der letzteren besprochen. Den Schluß bildet ein Hinweis auf die Bedeutung der experimentellen Ergebnisse für die Eiweißchemie.

a) Darstellung und Zusammensetzung der Neutralsalzverbindungen.

Zur Darstellung der Salzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide läßt man die wäßrige Lösung der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur langsam an freier Luft verdunsten oder dampft sie auf dem Wasserbad zur Kristallisation ein. Die Rohprodukte lassen sich meist durch Umkristallisieren aus essigsäurehaltigem Wasser reinigen.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung der gesuchten Additionsprodukte besteht darin, daß man die wäßrige Lösung der Komponenten mit Alkohol versetzt und dann im geschlossenen Gefäß der freiwilligen Kristallisation überläßt. Es sind so einige Salzverbindungen in gut kristallisierter, sehr reiner Form erhalten worden.

Wir beginnen mit der Besprechung der Salzverbindungen des Glykokolls. Es gelang folgende Verbindungen mit Salzen zweiwertiger Metalle darzustellen, die alle gut kristallisiert und meist luftbeständig sind; abgesehen von den Magnesiumsalzverbindungen geben sie beim Erhitzen ihren Wassergehalt leicht ab [2]):

$CaCl_2$, 1 Gl, 3 H_2O		
$CaCl_2$, 2 Gl, 4 H_2O	$CaBr_2$, 2 Gl, 4 H_2O	CaJ_2, 4 Gl
$CaCl_2$, 3 Gl		
$SrCl_2$, 2 Gl, 3 H_2O	$SrBr_2$, 2 Gl, 3 H_2O	SrJ_2, 4 Gl
$BaCl_2$, 2 Gl, 1 H_2O	$BaBr_2$, 2 Gl, 1 H_2O	BaJ_2, 4 Gl
$MgCl_2$, 2 Gl, 2 H_2O	$MgBr_2$, 2 Gl, 2 H_2O	MgJ_2, 2 Gl, 2 H_2O.

[1]) P. Pfeiffer u. J. v. Modelski, H 81, 329 [1912]; 85, 1 [1913]; P. Pfeiffer u. Fr. Wittka, B. 48, 1041, 1289 [1915]; Ch. Z. 40, 357 [1916]; P Pfeiffer u. J. Würgler, H. 97, 128 [1916]; P. Pfeiffer, J. Wurgler u. Fr. Wittka, B. 48, 1938 [1915]; P. Pfeiffer, Mathilde Klosmann u. Olga Angern, noch nicht veröffentlichte Versuche. Siehe auch King u. Palma, C 1921, I, 10. [2]) W. Spitz (D.R.P. 318343, Kl. 129) beschreibt neuerdings eine Verbindung CaJ_2, 2 Gl, 2 H_2O.

Im allgemeinen leitet sich also von jedem Salz nur ein einziges Additionsprodukt mit zwei oder vier Molekülen Glykokoll ab. Eine Ausnahme bildet Chlorkalzium, welches sich mit Glykokoll in den molekularen Verhältnissen 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 vereinigt. Die Verbindung 1 : 2 entsteht beim einfachen Verdunsten einer wäßrigen Lösung, welche die Komponenten im theoretischen Verhältnis enthält. Zur Darstellung der Verbindung 1 : 1 muß man einen großen Ueberschuß von Chlorkalzium nehmen, und die Lösung zur Kristallisation auf dem Wasserbad eindampfen. Versetzt man eine Lösung von Chlorkalzium und Glykokoll unter bestimmten Bedingungen mit Alkohol, so scheiden sich tafelförmige bis blättrige Kristalle der Verbindung 1 : 3 aus.

Alle Versuche mit Chlorbarium ebenfalls mehrere Additionsprodukte zu erhalten, verliefen negativ. Auch die Aufnahme eines vollständigen Löslichkeitsdiagramms von Chlorbarium und Glykokoll gab keine Anhaltspunkte für die Existenz einer zweiten Verbindung zwischen den beiden Komponenten. Es wurde (bei 20 °) eine Kurve mit zwei Knickpunkten erhalten; der eine (0,74 g $BaCl_2$ + 0,11 g $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ in 2 ccm Flüssigkeit) bezieht sich auf die Löslichkeit von $BaCl_2$, $2H_2O$ + $BaCl_2$, 2Gl, H_2O, der andere (0,32 g $BaCl_2$ + 0,52 g $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ in 2 ccm Flüssigkeit) auf die Löslichkeit von $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ + $BaCl_2$, 2Gl, H_2O

Von Halogeniden einwertiger Metalle ließen sich relativ leicht Lithiumchlorid und Lithiumbromid mit Glykokoll vereinigen; es konnten die folgenden vier Salze in reinem Zustand isoliert werden:

$LiCl, NH_2.CH_2.COOH, H_2O$ $LiCl, 2NH_2.CH_2.COOH, H_2O$
$LiBr, NH_2.CH_2.COOH, H_2O$ $LiBr, 2NH_2.CH_2.COOH, H_2O$.

Hier treten also zwei verschiedene Verbindungstypen auf. Die beiden Additionsprodukte, welche die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthalten, kristallisieren in farblosen, durchsichtigen Nadeln, die beiden komplizierter zusammengesetzten Salze in schönen, farblosen, durchsichtigen Tafeln [1]).

Daß auch Neutralsalze dreiwertiger Metalle Glykokoll zu addieren vermögen, zeigt die Existenz einer Verbindung des Lanthanchlorids: $LaCl_3$, 3Gl, $3H_2O$.

Diesen verschiedenartigen Glykokollverbindungen schließen sich noch zahlreiche Additionsprodukte des dl-Alanins und Sarkosins an. So läßt sich dl-Alanin in die beiden Verbindungen

$CaCl_2, 2NH_2.CH(CH_3)COOH, 3H_2O$ und $LiCl, NH_2.CH(CH_3)COOH, H_2O$

[1]) Neuerdings gelang es auch, folgende Verbindungen darzustellen:
LiJ, 1Gl, nH_2O $NaBr$, 1Gl, $1H_2O$
KJ_3, 4Gl NaJ, 2Gl, $1H_2O$.

überführen; sie kristallisieren in nadelförmigen Gebilden. Vom Sarkosin leiten sich die gut kristallisierten Alkali- und Erdalkalisalzverbindungen:

$NaCl, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 1H_2O$	
$NaBr, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 1H_2O$	$CaCl_2, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$
$NaJ, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 1H_2O$	$CaCl_2, 3CH_3.NH.CH_2.COOH$
$KBr, 4CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$	———
$KJ, 4CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$	$SrCl_2, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$
$RbBr, 4CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$	$BaCl_2, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$
———	$BaBr_2, 1CH_3.NH.CH_2.COOH, 4H_2O$
$LaBr_3, 3CH_3.NH.CH_2.COOH, 3H_2O$	

ab.

Von den bisher untersuchten Polypeptiden stellen sich Glyzylglyzin und Diglyzylglyzin in ihrem Verhalten gegen Neutralsalze ganz den gewöhnlichen Aminosäuren an die Seite. So ließ sich Glyzylglyzin in die Verbindungen

$$CaBr_2, 2NH_2.CH_2.CO\text{—}NH.CH_2.COOH$$
$$LiBr, 1NH_2.CH_2.CO\text{—}NH.CH_2.COOH$$
$$CaCl_2, 2NH_2.CH_2.CO\text{—}NH.CH_2.COOH$$
$$LiCl, 1NH_2.CH_2.CO\text{—}NH.CH_2.COOH$$

überführen, die sich bemerkenswerterweise, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Glykokolls und Alanins, aus wäßriger Lösung in wasserfreier Form abscheiden. Ihnen schließt sich eine schön kristallisierte Verbindung des Diglyzylglyzins an, welche nach der Formel

$$CaCl_2, NH_2.CH_2.CO\text{—}NH.CH_2.CO\text{—}NH.CH_2.COOH, 3H_2O$$

zusammengesetzt ist, also auf 1 Mol $CaCl_2$ nur 1 Mol Peptid enthält.

Nach diesen Resultaten ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß die Aminosäuren und Polypeptide die ausgesprochene Fähigkeit haben, Neutralsalze der verschiedensten Art zu wohl charakterisierten Verbindungen zu addieren. Die bisher isolierten Additionsprodukte lassen sich auf die folgenden acht Typen zurückführen:

$\overset{I}{Me}X, A$	$\overset{I}{Me}X, 2A$		$\overset{I}{Me}X, 4A$
$\overset{II}{Me}X_2, A$	$\overset{II}{Me}X_2, 2A$	$\overset{II}{Me}X_2, 3A$	$\overset{II}{Me}X_2, 4A$
		$\overset{III}{Me}X_3, 3A,$	

deren Zahl sich bei weiterer Forschung sicherlich noch erheblich vermehren wird.

Anhangsweise sei erwähnt, daß man die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren mit Erfolg zu Trennungszwecken heranziehen kann. So gelang es auf Grund des Befundes, daß die Glykokoll-Chlorkalzium-Verbindungen in wäßrigem Alkohol erheblich schwerer löslich sind als die entsprechenden Verbindungen des aktiven und inaktiven Alanins, Glykokoll und Alanin in einer einzigen Operation weitgehend voneinander zu trennen.

b) Konstitution der Neutralsalzverbindungen.

Es liegt nahe, die Neutralsalzverbindungen zu den Molekülverbindungen zu rechnen. Dann käme für sie, je nachdem, ob sich die Aminogruppe oder die Karbonylgruppe der Aminosäure resp. des Polypeptids koordinativ an das Metallatom anlagert, eine der folgenden beiden Konstitutionsformeln in Betracht:

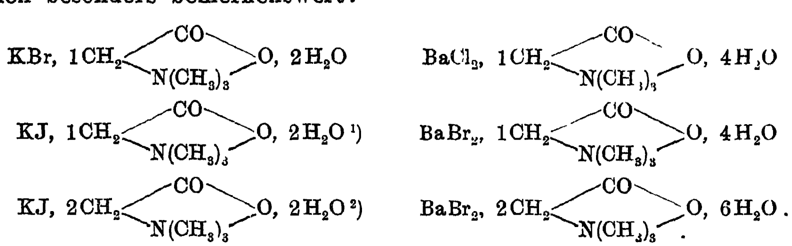
$$X_nMe(\ NH_2 . R . COOH)_m \quad \text{oder} \quad X_nMe(\ \cdot O{=}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} . R . NH_2)_m .$$

Nach der ersten Formulierung würden die Verbindungen zu den Metallammoniaksalzen gehören, nach der zweiten kämen sie in nahe Beziehung zu den Metallsalzverbindungen der Säuren, Ketone und Aldehyde. Möglich aber wäre es auch, daß wir es mit einer besonderen Klasse von Salzen, sog. Amphisalzen, zu tun haben, die sich von den Aminosäuren durch Absättigung der basischen wie der sauren Gruppe ableiten, entsprechend der Formel:

$$XH_3N{-}R{-}COOMe.$$

Daß in den Neutralsalzverbindungen keine Metallammoniaksalze vorliegen konnen, geht aus der Tatsache hervor, daß sich ebenso wie die Aminosäuren selbst, auch ihre Trialkylderivate, die Betaine, mit Neutralsalzen vereinigen; bei den Betainen aber ist der Stickstoff koordinativ gesättigt, die Möglichkeit der Bildung von Metallammoniaksalzen also ausgeschlossen.

Von den Metallsalzverbindungen des Glykokollbetains sind die folgenden besonders bemerkenswert:



Als Uebergangsglieder zwischen den Verbindungen des Betains und den Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren müssen wir die schon oben angeführten Sarkosinverbindungen betrachten. Diese schließen sich in ihrer Zusammensetzung in der Tat bald mehr den Glykokoll-, bald mehr den Betainverbindungen an:

---

[1]) Korner u. Menozzi, G. **13**, 351 [1883]. J. **1883**, 1026 [2]) Willstätter, B. **35**, 598 [1902].

$BaCl_2, 1 CH_3 . NH . CH_2 . COOH, 4 H_2O$ $BaCl_2, 1 \overline{\underline{|(CH_3)_3N . CH_2 . CO . O|}}, 4 H_2O$

$BaBr_2, 1 CH_3 . NH . CH_2 . COOH, 4 H_2O$ $BaBr_2, 1 \overline{\underline{|(CH_3)_3N . CH_2 . CO . O|}}, 4 H_2O$

$CaCl_2, 1 CH_3 . NH . CH_2 . COOH, 4 H_2O$ $CaCl_2, 1 NH_2 . CH_2 . COOH, 3 H_2O$

$CaCl_2, 3 CH_3 . NH . CH_2 . COOH$ $CaCl_2, 3 NH_2 . CH_2 . COOH$.

Die Auffassung der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren als Amphisalze stößt ebenfalls auf große Schwierigkeiten. Man sollte nach dieser Theorie erwarten, daß die Neutralsalzverbindungen der allgemeinen Formel $MeX_n, (NH_2 \cdot R \cdot COOH)_n$ entsprächen, also auf jeden negativen Rest X höchstens ein Aminosäuremolekül enthielten. Dann ließen sie sich nämlich glatt folgendermaßen formulieren:

$$Me . O\ CO . R . NH_3X \qquad Me\begin{cases} O . CO . R . NH_3X \\ O . CO . R . NH_3X \end{cases} \qquad Me\begin{cases} O . CO . R\ NH_3X \\ O . CO . R . NH_3X . \\ O . CO . R . NH_3X \end{cases}$$

Nun zeigen aber die weiter oben angegebenen empirischen Formeln der bisher dargestellten Neutralsalzverbindungen, daß zwar viele die gewünschte Zusammensetzung zeigen, daß aber andererseits zahlreiche Verbindungen existieren, die sich nicht ohne weiteres als Amphisalze formulieren lassen, wenn man nicht zu Hilfshypothesen (Annahme von Kettenformeln, von Polymerisationen usw.) seine Zuflucht nehmen will. Es braucht hier nur an die Verbindungen

$KBr, 4 CH_3 . NH . CH_2 . COOH, 4 H_2O$ $CaJ_2, 4 NH_2\ CH_2 . COOH$

$KJ, 4 CH_3 . NH . CH_2 . COOH, 4 H_2O$ $SrJ_2, 4 NH_2 . CH_2 . COOH$

$RbBr, 4 CH_3\ NH . CH_2 . COOH, 4 H_2O$ $BaJ_2, 4 NH_2\ CH_2 . COOH$

erinnert zu werden.

Ebenso laßt sich mit der Amphisalztheorie nicht vereinigen, daß eine Verbindung von Chlorkalzium mit Glykokollkupfer

$$CaCl_2, (NH_2\ CH_2\ COO)_2Cu, 3 H_2O$$

existiert (tiefblaue, tafelförmige Kristalle); sie ist der Glykokollverbindung

$$CaCl_2, 2 NH_2 . CH_2\ COOH, 4 H_2O$$

an die Seite zu stellen

Wichtig ist auch der Befund, daß nicht nur die Aminosäuren und ihre Salze, sondern auch ihre Anhydride, die D i a z i p i p e r a z i n e, Neutralsalzverbindungen geben. Es konnten die folgenden, gut kristallisierten Additionsprodukte des Glykokollanhydrids

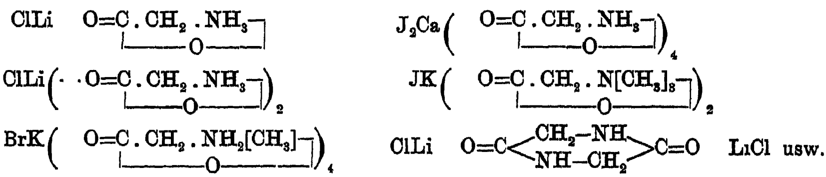
$$CaCl_2, NH\begin{matrix} CH_2-CO \\ CO-CH_2 \end{matrix}NH, 2 H_2O \qquad \begin{matrix} 2 LiCl, NH\begin{matrix} CH_2-CO \\ CO-CH_2 \end{matrix}NH, 2^1/_2 H_2O \\ 2 LiBr, NH\begin{matrix} CH_2-CO \\ CO-CH_2 \end{matrix}NH, 2^1/_2 H_2O \end{matrix}$$

dargestellt werden. Die strukturchemische Deutung dieser Additionsprodukte ohne Zuhilfenahme von Nebenvalenzen ist kaum durchführbar.

Wollen wir eine einheitliche Auffassung der Neutralsalzverbindungen

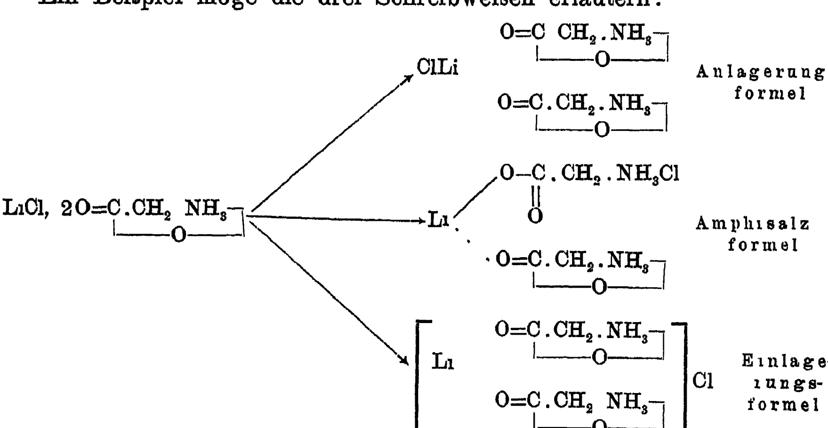
der Aminosäuren, Polypeptide, Betaine und Aminosäureanhydride begründen, so bleibt also nichts anderes übrig, als alle diese Additionsprodukte zu den Molekülverbindungen zu rechnen. Dann ist aber die einfachste Annahme die, daß das Metallatom der Metallsalzkomponente koordinativ an den Karbonylsauerstoff der organischen Komponente gebunden ist; Metall-Stickstoff-Bindungen kommen ja, wegen der Existenz der Betainverbindungen, nicht in Betracht.

Wir erhalten so folgende Konstitutionsformeln (Glykokoll und Sarkosin sind als intramolekulare Ammoniumsalze geschrieben):



Ausgeschlossen ist übrigens nicht, daß diese einfachen Formeln in bestimmten Fällen noch eine geringe Modifikation erfahren müssen, in dem Sinne, daß dem negativen Rest eine andere Stelle angewiesen wird, als es bisher der Einfachheit halber geschehen ist. So könnte der negative Rest statt am Metallatom auch an der NH_3-Gruppe sitzen (in ammoniumsalzartiger Bindung), oder er könnte sich in zweiter Sphäre befinden, in Analogie mit der Bindung der ionogenen negativen Reste bei den Metallammoniaksalzen.

Ein Beispiel möge die drei Schreibweisen erläutern:



Es wird sehr schwierig sein, zwischen diesen verschiedenen Formulierungen definitiv zu entscheiden, da sich in allen drei Formeln der negative Rest in ionogener Bindung befindet, so daß die Konstitutionsbestimmungsmethoden der Metallammoniakchemie hier versagen. Es liegen bei den Neutralsalzverbindungen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei

manchen Farbstoffsalzen (z. B. dem Methylenblau), bei denen es ebenfalls kaum möglich erscheint, bestimmte Angaben über die Bindung der negativen Reste zu machen (thioniumsalzartige oder imoniumsalzartige Bindung)[1].

c) Die Verbindungen der Aminosäuren und Betaine mit Säuren.

Die Salze der Aminosäuren und Betaine mit Säuren werden gewöhnlich als einfache Ammoniumsalze aufgefaßt, entsprechend den Formeln:

$$HO.CO.R.NH_3X \qquad HO.CO.R.N(CH_3)_3X;$$

jedoch zeigt eine kritische Betrachtung der bisher beschriebenen Verbindungen, daß man mit solchen einfachen Formulierungen nicht durchkommt. Es existieren nämlich zahlreiche sog. „anomale" Aminosäure- und Betainsalze, die auf ein Molekül Säure mehr als ein Molekül Aminosäure oder Betain enthalten, so daß hier ganz ähnliche Verhältnisse obwalten wie bei den Neutralsalzverbindungen. Auch bei diesen treffen wir häufig einen „Ueberschuß" an Aminosäuremolekülen an.

Einige der wichtigsten anomalen Salze der Aminosäuren und Betaine seien kurz tabellarisch zusammengestellt:

a) Anomale Salze der Aminosäuren.

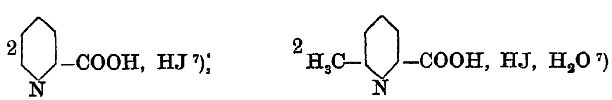
Chloride:

$2NH_2.CH_2.COOH, HCl$ [2] $2NH_2.CH(CH_3).COOH, HCl$ [3]

$2NH_2.CH(C_4H_9).COOH, HCl$ [4] $2NH_2.CH(CH_2.C_6H_5).COOH, HCl$ [5]

$2NH_2.CH(CH_2.CO.NH_2).COOH, HCl$ [6]

Jodide



Nitrat.

$2NH_2.CH_2.COOH, HNO_3$ [8]

Pikrat

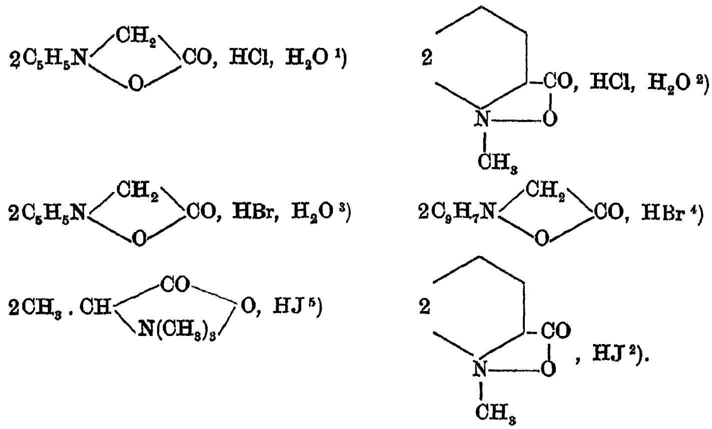
$2\,NH_2.CH(CH_2.C_6H_5).COOH, C_6H_2(NO_2)_3OH$ [9]

---

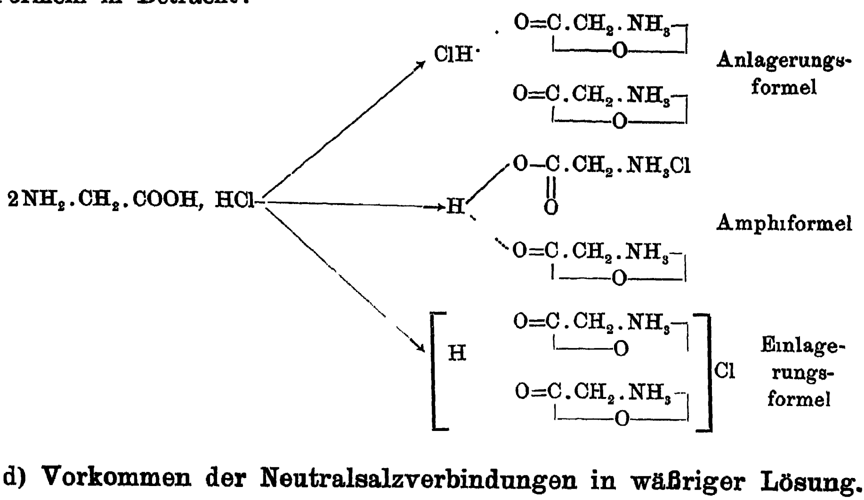
[1] Neuerdings gewinnt es immer mehr an Wahrscheinlichkeit, daß in diesen und ähnlichen Fällen dem negativen Rest überhaupt keine eindeutige Stellung im valenzchemischen Sinne zukommt. [2] Kraut u. Hartmann, A. 133, 101 [1865]. [3] A. Strecker, A. 75, 34 [1850]. [4] Schwanert, A. 102, 230 [1857]. [5] Abd. IV, 2, 677. [6] Abd. IV, 2, 605. [7] Turnau, M. 26, 537 [1905]. [8] Dessaignes, A. 82, 236 [1852]. [9] Abd. IV, 2, 677.

b) Anomale Salze der Betaine.

Chloride: Bromide: Jodide.



Diese anomalen Salze zwingen uns nun, für die Säureverbindungen der Aminosäuren ganz ähnliche Formeln aufzustellen, wie wir sie weiter oben für die entsprechenden Salzverbindungen entwickelt haben. Für die Verbindung $2\,NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, HCl kämen demnach die folgenden Formeln in Betracht:



d) Vorkommen der Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung.

Es soll hier die für physiologische Probleme wichtige Frage erörtert werden, ob die Neutralsalzverbindungen nur im festen Zustand existieren oder auch in wäßriger Lösung, im Gleichgewicht mit ihren Komponenten und Komplexionen.

---

1) Krüger, J. pr. [2] **43**, 289 [1891]; Reitzenstein, A. **326**, 322 [1903]. 2) Turnau, M **26**, 537 [1905]. 3) Krüger, l. c.; siehe auch Simon u. Dubreuil, C. r. **132**, 418 [1901]; C. **1901**, I, 744. 4) Ihlder, Ar **240**, 504 [1902]. 5) Brühl, B. **9**, 40 [1876].

Zur Entscheidung dieser Frage wurde von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern die Löslichkeit der Aminosäuren bei Gegenwart von Neutralsalzen untersucht; außerdem wurden Drehungsmessungen und Molekulargewichtsbestimmungen in salzhaltigen, wäßrigen Aminosäurelösungen ausgeführt.

Alle drei Methoden haben nun das gleiche Resultat ergeben, daß in den salzhaltigen, wäßrigen Lösungen der Aminosäuren ein Teil der letzteren mit den Salzen und ihren Ionen zu Komplexen verbunden ist. Wir dürfen daher den Schluß ziehen, daß auch in salzhaltigen, wäßrigen Eiweißlösungen, vor allem auch im Blutserum und verwandten Medien, Neutralsalzverbindungen vorkommen. Es wird so die Tatsache, daß die Zell- und Gefäßflüssigkeiten der Organismen salzhaltig sind, von einer neuen Seite aus beleuchtet.

Besonders eingehend wurde die Beeinflussung der Löslichkeit der Aminosäuren durch Neutralsalze studiert. Von Aminosäuren kamen Glykokoll, Leuzin, Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, von Salzen die wichtigsten Alkali- und Erdalkalisalze zur Verwendung. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß wäßrige Salzlösungen von bekanntem Gehalt solange bei konstanter Temperatur mit einem Ueberschuß an Aminosäure geschüttelt wurden, bis Sättigung an letzterer herrschte; der Aminosäuregehalt der Lösungen wurde titrimetrisch nach der Formolmethode von Sörensen bestimmt.

Als wichtiges Resultat der Löslichkeitsmessungen sei hervorgehoben, daß in allen den Fällen, in denen feste Verbindungen zwischen Salz und Aminosäure existieren, starke Löslichkeitserhöhungen eintreten. So ist Glykokoll in den wäßrigen Lösungen der Salze

$LiCl$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
$LiBr$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$

bedeutend löslicher als in reinem Wasser, entsprechend der Existenz kristallisierter Verbindungen zwischen Glykokoll und diesen Salzen. Diese Tatsache ist nur unter der Voraussetzung verständlich, daß die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren nicht nur im festen Zustand bestehen, sondern auch — im Dissoziationsgleichgewicht — in wäßriger Lösung. Derjenige Teil der Aminosäure, der in der Lösung an ein Salz resp. dessen Ionen gebunden ist, kommt eben für das Lösungsgleichgewicht zwischen dem Bodenkörper und der gelösten Aminosäure nicht mehr in Betracht.

Selbstverständlich sind Löslichkeitserhöhungen auch dann beobachtet worden, wenn es bisher nicht gelingen wollte, die betreffenden Neutralsalzverbindungen in kristallisiertem Zustand zu fassen. Daß wir in einer Reihe von Fällen auch ganz erhebliche Löslichkeitserniedrigungen antreffen, werden wir weiter unten sehen; diese kommen aber nach unseren

bisherigen Erfahrungen nie dann vor, wenn feste Verbindungen zwischen Salz und Aminosäure existieren.

Um einen Begriff von der Größenordnung der beobachteten Löslichkeitserhöhungen zu geben, sei folgende kleine Tabelle mitgeteilt (Temp. 20°):

Mole Salz in 10 ccm angewandter Lösung		Gramm Glykokoll in 2 ccm	Löslichkeitszunahme	
			in Grammen pro 2 ccm	in Prozenten
—	—	0,3923	—	—
$BaCl_2$	0,005	0,4751	0,0828	21,11
$BaBr_2$	0,005	0,4908	0,0985	25,11
$SrCl_2$	0,005	0,4724	0,0801	20,42
$SrBr_2$	0,0049	0,4881	0,0958	24,42
$CaCl_2$	0,0057	0,4848	0,0925	23,58
$CaBr_2$	0,0051	0,4994	0,1071	27,30
LiCl	0,0096	0,4188	0,0265	6,75
LiBr	0,0097	0,4245	0,0322	8,21

Für das Vorhandensein von Neutralsalzverbindungen in wäßriger Lösung spricht auch die Tatsache, daß die optische Aktivität der wäßrigen Lösungen von d- und l-Alanin ganz erheblich durch Zusatz von Neutralsalzen gesteigert wird. Da die Drehungsänderungen erst bei Anwesenheit eines erheblichen Ueberschusses an Neutralsalz gut meßbar sind, so mußten die Versuche mit den leicht löslichen Salzen LiCl und $CaCl_2$ durchgeführt werden. Die folgende Tabelle gibt ein Bild vom Verhalten des d-Alanins gegen Chlorkalzium; in den übrigen Fällen liegen die Verhältnisse ähnlich.

ccm	d-Alanin in Grammen	$CaCl_2$ in Molen pro Mol Alanin	$[\alpha]_D$
10	0,5000	—	1,26°
"	"	1 Mol	1,42°
"	"	2 Mole	1,60°
"	"	3 Mole	2,28°
"	"	4 Mole	2,88°
"	"	5 Mole	3,93°
"	"	6 Mole	5,40°
"	"	7 Mole	7,10°
"	"	8 Mole	8,92°

Bei den Molekulargewichtsbestimmungen salzhaltiger Aminosäurelösungen wurde zunächst die Gefrierpunktserniedrigung der Salzlösung festgestellt, dann wurde die Aminosäure hinzugegeben und wiederum die Depression gemessen. Von Neutralsalzen kamen Lithium-, Natrium-,

Kalium-, Strontium- und Bariumsalze zur Verwendung; als Aminosäure wurde Glykokoll gewählt. In allen untersuchten Fällen ist die Gefrierpunktsdepression von Salz + Glykokoll kleiner als die Summe der durch Salz und Glykokoll bedingten Einzelerniedrigungen. Je größer die Konzentration der Lösungen an Salz und Glykokoll ist, desto größer ist auch die Differenz beider Werte, selbst dann, wenn wir sie auf gleiche Glykokollmenge beziehen.

Auf Zusatz von Glykokoll zu den Lösungen der Neutralsalze verschwinden also Moleküle, so daß wir wiederum zu dem Resultat kommen, daß in den neutralsalzhaltigen Lösungen der Aminosäuren Molekülverbindungen vorhanden sind.

Auch hierfür einige Daten:

Gramm Wasser	Aufgelöste Salzmenge in Molen	Gefrierpunktserniedrigung	Zugesetztes Glykokoll in Molen	Gefrierpunktserniedrigung Δt_1	Theoretische Erniedrigung Δt_2	$100 \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\Delta t_2}$
20,01	$SrCl_2, 6H_2O$ 0,00125	0,318°	0,0025	0,211°	0,230°	8,3
20,01	$SrCl_2, 6H_2O$ 0,0025	0,620°	0,005	0,387°	0,460°	15,9
20,05	$SrCl_2, 6H_2O$ 0,005	1,111°	0,01	0,719°	0,918°	21,7
20,05	$SrBr_2$ 0,00125	0,304°	0,0025	0,208°	0,229°	9,2
20,02	$SrBr_2$ 0,0025	0,590°	0,005	0,382°	0,460°	17,0
20,04	$SrBr_2$ 0,005	1,165°	0,01	0,703°	0,918°	23,4
19,95	$Sr(NO_3)_2$ 0,00125	0,315°	0,0025	0,205°	0,231°	11,3
20,02	$Sr(NO_3)_2$ 0,0025	0,607°	0,005	0,362°	0,460°	21,3
20,06	$Sr(NO_3)_2$ 0,005	1,086°	0,01	0,644°	0,917°	29 8

Δt_1 = Gefrierpunktserniedrigung durch das zugesetzte Glykokoll
Δt_2 = theoretisch berechnete Depression des Glykokolls

e) Aussalzen der Aminosäuren.

Im vorigen Abschnitt ist auf die Tatsache hingewiesen worden, daß besonders in denjenigen Fällen, in denen Neutralsalzverbindungen existieren, die Löslichkeit der Aminosäuren in Wasser durch Salze stark erhöht wird. Systematische Versuche haben nun gezeigt, daß in vielen Fällen — aber nie dann, wenn sich feste Verbindungen isolieren lassen — auch starke Aussalzungen vorkommen.

So wird z. B. die Löslichkeit von Leuzin in Wasser durch Alkalisalze (0,02 Mole Salz pro 10 ccm) um folgende prozentuale Beträge erniedrigt:

KCl	KBr	KJ	KNO_3
34,46	27,06	17,59	4,73%.

Nicht gefällt durch Salze werden Glykokoll, Tyrosin und Asparaginsäure. Weitgehend ausgesalzen aber werden dl-Leuzin und dl-Phenylalanin. Folgende Angaben sind hier von Interesse (an den Salzen herrschte Sättigung)[1]:

	$(NH_4)_2SO_4$	NaCl	KCl	Na_2SO_4	$MgSO_4, H_2O$	CH_3COONa
Leuzin . . .	78,2	60,8	48,9	34,3	31,9	13,6
Phenylalanin .	80,8	57,4	38,4	31,4	66,4	25,8

Wir sehen, daß Ammoniumsulfat, bekanntlich eines der besten Fällungsmittel für Eiweißkörper, die Aminosäuren Leuzin und Phenylalanin zu rund 80% aussalzt; aber auch die übrigen angeführten Salze haben eine stark ausfällende Wirkung.

Die Tatsache, daß Phenylalanin durch $(NH_4)_2SO_4$ leicht ausgesalzen wird, Glykokoll aber nicht, liefert eine bequeme Methode zur Trennung beider Aminosäuren; auch l-Leuzin und Glykokoll lassen sich auf die gleiche Weise voneinander trennen. Diese Versuche sind vor allem deshalb von Interesse, weil in der Eiweißchemie Ammoniumsulfat ein beliebtes Mittel zur Isolierung verschiedenartiger Proteine ist.

f) Einfluß der Ionen auf die Löslichkeit der Aminosäuren[2].

(Die Ionenreihen)

In diesem Kapitel soll die Frage erortert werden, ob sich das Verhalten wäßriger Salzlösungen gegen Aminosäuren durch Ionenreihen darstellen läßt, die in Beziehung zu den bekannten Hofmeister'schen Reihen stehen.

1. Verhalten neutraler Aminosäuren gegen Neutralsalze.

Am eingehendsten wurde das Verhalten des Glykokolls gegen Neutralsalze studiert. Glykokoll ist ein typisches Beispiel fur solche Aminosäuren, deren Löslichkeit fast durchweg durch Neutralsalze erhöht wird.

Die Löslichkeitserhöhungen durch $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $Ba(ClO_4)_2$ sind ziemlich proportional den Salzkonzentrationen; beim NaCl und $NaNO_3$

[1]) Die Angaben beziehen sich auf Zimmertemperatur [2]) Siehe hierzu vor allem auch Lundén, Ph. Ch. 54, 564 [1906] und Hans Euler, H. 97, 291 [1916].

nimmt die Löslichkeit weniger stark zu als die Salzkonzentration; nur KCl salzt in größerer Konzentration etwas aus, bei geringer Konzentration ändert dieses Salz die Löslichkeit des Glykokolls kaum.

Um nun den Einfluß der einzelnen Ionenarten auf die Löslichkeit des Glykokolls ableiten zu können, seien die wichtigsten experimentellen Resultate in Tabellenform wiedergegeben; die Zahlenwerte bedeuten prozentuelle Löslichkeitserhöhungen.

Vergleich der Alkalisalze.

0,01 Mole Salz in 10 ccm der an Glykokoll gesattigten Lösung.

—	—	—	LiBr 9,65	—	LiCl 8,01
$NaClO_4$ 12,19	$NaNO_3$ 12,19	NaJ 7,80	NaBr 5,85	—	NaCl 3,93
—	KNO_3 5,94	KJ 4,48	KBr 2,74	KSCN 1,59	KCl 0,95.

Vergleich der Erdalkalisalze.

0,005 Mole Salz in 10 ccm an Glykokoll gesättigter Lösung.

(Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen beziehen sich auf 0,01 Mole Salz.)

—	$Ca(NO_3)_2$ 35,63	$CaBr_2$ 31,31	$CaCl_2$ 24,06	$CaCl_2$ 39,46*
—	$Sr(NO_3)_2$ 31,59	$SrBr_2$ 29,00	$SrCl_2$ 23,63	$SrCl_2$ 32,76*
$Ba(ClO_4)_2$ 42,41	$Ba(NO_3)_2$ 31,20	$BaBr_2$ 29,32	$BaCl_2$ 24,46	—

Aus diesen Zahlenangaben läßt sich der wichtige Schluß ziehen, daß die Aenderungen der Löslichkeit des Glykokolls durch Neutralsalze durch beide Ionenarten, sowohl durch die Säureionen wie durch die Metallionen bedingt werden, daß wir es also hier, wie bei dem Verhalten der Eiweißkörper gegen Neutralsalze, mit einer additiven Ionenwirkung zu tun haben.

Ordnen wir nämlich die Salze nach ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung, so ergibt sich fur jedes Metallion die gleiche Reihenfolge der Säureionen, und für jedes Säureion die gleiche Reihenfolge der Metallionen.

Sehr scharf gilt dieses Gesetz für die Säureionen; wir erhalten für diese immer die gleiche Reihenfolge, ob wir nun Lithium-, Natrium- und Kalium-, oder Kalzium-, Strontium- und Bariumsalze nehmen. Ebenso hat das Gesetz volle Gültigkeit für die Alkalimetallionen, hingegen läßt sich für die Erdalkalimetallionen nur sagen, daß das Kalziumion wirksamer als das Strontium- und Bariumion ist.

Wir wollen nun bei der Aufstellung der Ionenreihen die Ionen ganz allgemein nach der Größe ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung anordnen; es ergeben sich dann fur Glykokoll die Ionenreihen:

negative Ionen: $ClO_4 > NO_3 > J > Br > SCN > Cl$
positive Ionen: $Li > Na > K \quad Ca > Sr, Ba.$

Besonders interessante Löslichkeitsverhältnisse zeigt von den neutralen Aminosäuren dl-Leuzin. Während beim Glykokoll fast sämtliche Salze Löslichkeitserhöhungen geben, die Alkalisalze relativ geringe, die Erdalkalisalze relativ große, wird Leuzin von den Alkalihalogeniden und

-nitraten weitgehend ausgesalzen; die Erdalkalisalze erhöhen auch beim Leuzin die Löslichkeit, allerdings nicht so stark wie beim Glykokoll.

Um die für Leuzin gültigen Ionenreihen kennen zu lernen, wollen wir zunächst die durch die Erdalkalisalze hervorgerufenen Löslichkeitserhöhungen miteinander vergleichen (sie beziehen sich auf 0,005 Mole Salz pro 10 ccm):

$Ba(ClO_4)_2$ 34,02	$BaBr_2$ 22,75	$BaCl_2$ 15,44
$CaCl_2$ 17,62	$SrCl_2$ 14,13	$BaCl_2$ 15,44.

Auf Grund dieser Zahlenwerte können wir die folgenden Ionenreihen aufstellen (die Unterschiede in den Werten für $SrCl_2$ und $BaCl_2$ liegen an der Grenze der Versuchsfehler):

$$ClO_4 > Br > Cl$$
$$Ca > Sr,\ Ba;$$

sie decken sich mit den für Glykokoll gültigen Reihen.

Es ist nun unter der Voraussetzung des additiven Verhaltens der Ionen zu erwarten, daß wir bei dem Vergleich der aussalzenden Wirkung der Alkalisalze zu derselben Reihe der Säureionen kommen, die wir aus dem Vergleich der löslichkeitserhöhenden Wirkung der Erdalkalisalze aufgestellt haben, wenn wir nur sinngemäß eine relativ starke löslichkeitserhöhende mit einer relativ geringen löslichkeitserniedrigenden Wirkung parallelisieren.

In der Tat ergibt ein Vergleich der Alkalisalze das nachstehende Bild (0,02 Mole Salz pro 10 ccm):

KCl −34,46	KBr −27,06	KJ −17,59	KNO_3 −4,73,

aus dem die uns vom Glykokoll her bekannte Ionenreihe

$$NO_3 \rightarrow J \rightarrow Br \rightarrow Cl$$

folgt, wenn wir die Ionen nach zunehmender aussalzender (= abnehmender löslichkeitserhöhender) Wirkung anordnen.

Entsprechend den Zahlenwerten (0,02 Mole Salz pro 10 ccm):

LiCl −9,39	NaCl −33,44	KCl −34,46

bilden die Alkalimetallionen beim Leuzin die Reihe:

$$Li \rightarrow Na \rightarrow K,$$

wenn wir auch hier wieder das obige Ordnungsprinzip anwenden. Auch diese Reihe stimmt mit der für Glykokoll gültigen überein.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes:

Die Löslichkeit neutraler Aminosäuren wird durch Neutralsalze bald erhöht, bald erniedrigt. Unabhängig aber davon, ob es sich um Löslichkeitserhöhungen oder um Aussalzungen handelt, wirken die Ionen additiv und geben für Glykokoll und Leuzin identische Reihen.

2. Verhalten saurer Aminosäuren gegen Neutralsalze.

Von den sauren Aminosäuren wurden l-Asparaginsäure und d-Glutaminsäure auf ihr Verhalten gegen Neutralsalze untersucht.

Die Löslichkeit der Asparaginsäure in Wasser wird durch Neutralsalze ganz erheblich beeinflußt, und zwar geben alle bisher geprüften Alkali- und Erdalkalisalze Löslichkeitserhöhungen.

Daß auch hier die Ionen die Löslichkeit additiv beeinflussen, ist von vornherein zu erwarten. In der Tat erlauben uns die folgenden Zahlenwerte eindeutige Ionenreihen abzuleiten:

Vergleich der Säureionen.

0,01 Mole Alkali- resp. 0,005 Mole Erdalkalisalz pro 10 ccm.

KCl 31,71	KBr 35,61	KJ 37,82	KNO_3 54,39
$CaCl_2$ 51,86	—		$Ca(NO_3)_2$ 85,37
$SrCl_2$ 55,61	$SrBr_2$ 57,46		$Sr(NO_3)_2$ 94,39.

Vergleich der Metallionen

0,01 Mole Alkali- resp. 0,005 Mole Erdalkalisalz pro 10 ccm.

LiCl 16,09	NaCl 28,78	KCl 31,71
$CaCl_2$ 51,86	$SrCl_2$ 55,61	$BaCl_2$ 68,29.
$Ca(NO_3)_2$ 85,37	$Sr(NO_3)_2$ 94,39	—

Ordnen wir die Ionen wie üblich nach der Größe ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung, so kommen wir zu den Reihen:

$$NO_3 > J > Br > Cl$$

$$Ba > Sr > Ca \qquad K > Na > Li$$

Von diesen Ionenreihen stimmt die der Säureionen vollständig mit der Reihe überein, die wir weiter oben aus dem Verhalten des Glykokolls und Leuzins gegen Neutralsalze abgeleitet haben; hingegen enthalten die beiden Reihen der Metallionen die einzelnen Elemente in einer der Aufeinanderfolge nach gleichen, dem Sinne nach aber entgegengesetzten Anordnung, wie wir sie vom Glykokoll und Leuzin her kennen.

Daß fur die Umkehrung der Metallionenreihen der saure Charakter der Asparaginsäure und nicht etwa ein spezifischer Einfluß dieser Säure maßgebend ist, ergibt sich zunächst daraus, daß sich die d-Glutaminsäure in ihrem Verhalten gegen Neutralsalze ganz der Asparaginsäure anschließt:

0,02 Mole Salz pro 10 ccm Wasser

LiCl 5,68	KCl 31,24	KNO_3 80,12

$$K > Li \qquad NO_3 > Cl$$

Beweisend für unsere Auffassung ist aber vor allem der Umstand, daß die Löslichkeit der neutralen Aminosäure Leuzin in salzsäurehaltigem Wasser durch Neutralsalze ganz im Sinne der für Asparaginsäure abgeleiteten Ionenreihen beeinflußt wird, indem durch die Wirkung

der Wasserstoffionen die für neutrale Leuzinlösungen gültige Metallionenreihe, und nur diese, umgekehrt wird:

0,02 Mole Salz pro 10 ccm n/10 HCl.

LiCl −36,37 KCl −17,57 KNO_3 −9,67

K > Li NO_3 > Cl.

3. Schlußfolgerungen.

Zusammenfassend können wir das Verhalten der Aminosäuren gegen Neutralsalze in wäßriger Lösung folgendermaßen charakterisieren:

Die Aminosäuren verhalten sich gegen Neutralsalze in der Beziehung individuell, daß bei den einen — Glykokoll, Asparaginsäure und Glutaminsäure — fast nur Löslichkeitserhöhungen, bei den anderen, wie Leuzin und Phenylalanin, aber neben Löslichkeitserhöhungen auch ganz erhebliche Aussalzungen vorkommen. Unabhängig aber davon, ob wir es mit Löslichkeitserhöhungen oder Aussalzungen zu tun haben, liegt bei den Löslichkeitsänderungen ganz allgemein eine additive Wirkung der Metallionen und Säureionen vor, so daß wir charakteristische Ionenreihen aufstellen können.

Ordnen wir nun die Ionen nach der Größe ihrer löslichkeitserhöhenden Wirkung, und parallelisieren wir eine relativ starke Aussalzung mit einer relativ geringen Löslichkeitserhöhung, so haben wir für die neutralen Aminosäuren die Ionenreihen:

NO_3 > J > Br > Cl

Li > Na > K Ca > Sr, Ba

und für die sauren Aminosäuren die Reihen:

NO_3 > J > Br > Cl

K > Na > Li Ba > Sr > Ca,

so daß beim Uebergang von neutralen zu sauren Aminosäuren die Metallionenreihen umgekehrt werden, die Säureionenreihe aber erhalten bleibt.

g) Anwendungen der Ergebnisse auf die Eiweißchemie.

Die in den vorhergehenden Abschnitten erörterten Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten erinnern uns so lebhaft an bekannte Erscheinungen aus der Eiweißchemie, daß wir unbedingt den Schluß ziehen müssen: Die Eiweißkörper stehen in ihrem gesamten Verhalten den einfachen Aminosäuren weit näher als man im allgemeinen vermutet hat.

Ebenso wie die Aminosäuren zeigen auch die Eiweißkörper ganz charakteristische Unterschiede im Verhalten gegen Neutralsalze. Es braucht ja nur an die Albumine, die durch Neutralsalze ausgeschieden werden, und an die Globuline, deren Löslichkeit durch nicht allzugroße Mengen von Neutralsalzen stark erhöht wird, erinnert zu werden [1]).

[1]) Durch große Neutralsalzmengen kommen auch die Globuline zur Abscheidung.

Auch bei den Eiweißkörpern beeinflussen sowohl die positiven wie die negativen Salzionen die Löslichkeit (additives Verhalten), und auch bei ihnen stoßen wir auf charakteristische Ionenreihen. Während man aber, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, bei den Eiweißkörpern nur dann eindeutige Ionenreihen erhält, wenn ihre Lösungen ausgesprochen sauer oder alkalisch reagieren, können wir bei den Aminosäuren auch fur die neutralen Lösungen eindeutige Ionenreihen aufstellen.

Die grundlegende Tatsache, daß beim Uebergang von einer sauren zu einer basischen Eiweißlösung sowohl die Metallionen- wie auch die Säureionenreihe umgekehrt wird, finden wir bei den Aminosäuren in dem Sinne wieder, daß beim Ersatz einer neutralen Aminosäure durch eine saure eine der beiden Ionenreihen, und zwar die der Metallionen, ihre Richtung wechselt.

In bezug auf die gegenseitige Stellung der Ionen in den einzelnen Reihen ergeben sich allerdings bei Aminosäuren und Eiweißkörpern — vor allem in der Reihe der Säureionen — erhebliche Unterschiede.

Die Frage, ob Neutralsalze und Eiweißkörper echte chemische Verbindungen miteinander geben oder ob es sich bei den isolierten Produkten lediglich um kolloidale Oberflächenadsorptionen handelt, darf jetzt, auf Grund der Erfahrungen bei den Aminosäuren, wohl dahin beantwortet werden, daß die Eiweiß-Salz-Komplexe im allgemeinen zu den chemischen Verbindungen gehören. Das gilt z. B. fur die Fällungen wäßriger, kalziumsalzhaltiger Eiweißlösungen durch Alkohol. Diese Niederschläge sind bekanntlich, auch nach mehrmaligem Umfallen mit Alkohol, stark kalziumsalzhaltig. Während nun Kossel[1]) fur die Ansicht eingetreten ist, daß bei diesen Reaktionen chemische Verbindungen zwischen Eiweißkörpern und Salzen entstehen, glaubt Simon[2]) die Bildung sog. kolloidaler Adsorptionen annehmen zu müssen

Nach obigem zeigen aber nicht nur Eiweißkorper, sondern auch einfache Aminosäuren die Eigenschaft, bei Alkoholfallungen Salze „mitzureißen". Da nun hier nachweislich echte chemische Verbindungen zwischen Aminosäure und Salz zur Ausscheidung kommen, so werden wohl auch die Eiweißfallungen, entsprechend der Kossel'schen Ansicht, zu den chemischen Verbindungen gehören.

Unentschieden ist immer noch die Frage, ob in der Knochensubstanz eine Verbindung von Kalziumsalz und Eiweißkörper (Kollagen) oder aber nur ein Gemenge dieser beiden Komponenten vorliegt. Da wir jetzt wissen, daß sich Kalziumsalze sehr leicht mit Aminosäuren (Glykokoll, Alanin) und Polypeptiden (Glyzylglyzin, Diglyzylglyzin) zu gut charakterisierten chemischen Verbindungen vereinigen, so gewinnt die erstere der

[1]) A. Kossel, H. 3, 58 [1879] [2]) Fr Simon, H. 66, 70 [1910]

beiden Annahmen sehr an Wahrscheinlichkeit. Es bietet sich nunmehr die Möglichkeit, auf synthetischem Wege Verbindungen herzustellen, die man als chemische Modelle der Knochensubstanz bezeichnen könnte.

Weiterhin müssen wir den Schluß ziehen, daß die Eiweißsalzverbindungen und ihre Komplexionen, entsprechend dem Verhalten der Aminosäure-Salzverbindungen, auch in wäßriger Lösung, z. B. in der Blutflüssigkeit und in den Pflanzensäften, enthalten sind; sie werden sicherlich bei manchen physiologischen Vorgängen eine erhebliche Rolle spielen.

Die Löslichkeit der Globuline in waßrigen Salzlösungen hat man schon längst auf die Bildung löslicher Verbindungen zwischen Eiweißkörper und Neutralsalz zurückgeführt. Nur fehlten bisher chemisch einheitliche Additionsprodukte verwandter Art, die man zur Stütze dieser Theorie heranziehen konnte. Nachdem solche in den Verbindungen der Salze mit Aminosäuren und Polypeptiden aufgefunden sind, und sich gezeigt hat, daß sie auch in wäßriger Lösung existieren, gewinnt die übliche Auffassung sehr an Sicherheit.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß Fichter und Müller[1]) für das Beschweren der Seide mit Zinnsalzen neue Gesichtspunkte entwickelt haben, die in naher Beziehung zu den hier erörterten Versuchen und Betrachtungen stehen.

Fichter und Müller erhielten aus Zinntetrachlorid und Alanin das Additionsprodukt $SnCl_4, 4NH_2 \cdot CH(CH_3)COOH$, welches bei der Hydrolyse in die Verbindung $SnCl_3OH, 3NH_2 \cdot CH(CH_3)COOH$ überging. In Analogie mit diesem Vorgang fassen die Autoren die Beschwerung der Seide mit Zinnchlorid so auf, daß primär eine Molekülverbindung zwischen Zinnchlorid und Fibroin entsteht, die durch den Waschprozeß hydrolysiert wird, wobei unter systematischer Abstoßung von Fibroinmolekülen schließlich freie Zinnsäure entsteht, die sich als durchsichtiges Gel im Innern der Faser ablagert.

6. Additionsprodukte schwefel-, selen- und tellurhaltiger Verbindungen.

(Affinitätsabsättigung am Schwefel, Selen und Tellur.)

a) Additionsprodukte schwefelhaltiger Verbindungen.

Besonders zahlreich und gut untersucht sind die Metallsalzverbindungen der Dialkylsulfide R_2S, der Thioketone $R \cdot CS \cdot R'$ und vor allem der Thioamide $R \cdot CS \cdot NH_2$. Mercaptanadditionsprodukte sind kaum bekannt, im Gegensatz zu den entsprechenden Alkoholverbindungen. In der Literatur finde ich nur[2])

$C_2H_5SH, SbCl_3$ $C_2H_5SH, TiCl_4$ schwarzlichrot $2C_2H_5SH, TiCl_4$ scharlachrot

[1]) Fr. Fichter u. E. Muller, Ch. Z. 38, 693 [1914].

[2]) Demarçay, J. 1873, 516; Beilst. IV, Bd. I, 342.

angeführt. Säureverbindungen spielen in diesem Gebiete keine besondere Rolle.

Zweifellos werden in den erwähnten schwefelhaltigen Komplexverbindungen die beiden Komponenten durch Nebenvalenzen zusammengehalten, die zwischen dem Schwefelatom des organischen und dem Metallatom des anorganischen Bestandteils wirksam sind, ganz in Uebereinstimmung mit den Konstitutionsverhältnissen bei den sauerstoffhaltigen Molekülverbindungen.

Verbindungen der Sulfide.

Bisher haben die Salze von etwa 14 Metallen mit Sulfiden vereinigt werden können:

einwertige Metalle. Cu^{I}; Ag^{I}; Au^{I}
zweiwertige Metalle. Ni^{II}, Pd^{II}; Pt^{II}; Cu^{II}; Zn^{II}, Cd^{II}; Hg^{II}
dreiwertige Metalle: Al^{III}; Au^{III}
vierwertige Metalle Ti^{IV}; Sn^{IV}; Pt^{IV}.

Es handelt sich also im wesentlichen um die Elemente der im periodischen System einander benachbarten Gruppen des Nickels, Kupfers und Zinks:

Ni	Cu	Zn
Pd	Ag	Cd
Pt	Au	Hg,

von denen kein einziges in obiger Zusammenstellung fehlt; die übrigen drei Elemente Al, Ti, Sn stehen ganz isoliert da.

Von Interesse wäre die Beantwortung der Frage, ob die Tendenz der Metallsalze Thioäther anzulagern und die Stabilität der entsprechenden Metallsulfide einander parallel gehen. Im bejahenden Falle würden sich einfache Beziehungen zwischen Haupt- und Nebenvalenzen ergeben.

Von den Sulfidverbindungen der Salze des einwertigen Silbers und Kupfers seien hier erwähnt:

$(CH_2{=}CH)_2S,\ 2\,AgNO_3$ [1]

$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2S,\ 2\,AgNO_3$ [2]

$(C_2H_5)_2S_2,\ AgNO_3$ [4]

$$3\ \begin{array}{l} CH_2{-}S{-}CH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ CH_5{-}S{-}CH_2 \end{array} .\ 4\,AgNO_3$$ [3]

$(CH_3)_2S,\ 2\,CuCl$ [5]

$(C_6H_5\,.\,CH_2)_2S_2,\ AgNO_3$ [4].

Diesen Verbindungen schließen sich eine Reihe von Additionsprodukten der Salze zweiwertiger Metalle an. Sehen wir zunächst von den Verbindungen des Platins ab, die wegen ihrer großen Zahl und ihrer konstitutionellen Eigentümlichkeiten gesondert besprochen werden sollen, so sind folgende Additionsverbindungen von Interesse:

---

[1]) Semmler, A. **241**, 142 [1887]
[2]) Beilst. IV, Bd. I, 435.
[3]) Husemann, A. **126**, 286 [1863].
[4]) Thomas Slater Price u Douglas Frank Twiß, C. **1907**, I, 331
[5]) Werner u Maiborn, Z. a. Ch. **15**, 13 [1897].

Ni^{II} $2\,C_2H_5 . S . CH_2 . CH_2 . S . C_2H_5,\ Ni(SCN)_2$ [1])
$2\,CH_3 . S . CH_2 . CH_2 . S . CH_3,\ Ni(SCN)_2$ [1])

Pd^{II} $2(CH_3)_2S,\ PdCl_2$ $2(C_5H_{11})_2S,\ PdCl_2$ [4])
$2(CH_3)_2S,\ PdBr_2$ $2(C_5H_{11})_2S,\ PdBr_2$ [4])

Cu^{II} $C_2H_5 . S . CH_2 . CH_2 . S . C_2H_5,\ CuCl_2$ [1])
$C_4H_9 . S . CH_2 . CH_2 . S\ C_4H_9,\ CuCl_2$ [1])
$(-CH_2 . S . CH_2 . COOH)_2,\ CuCl_2$ [5])
$(-CH_2 . S\ CH_2 . COOCH_3)_2,\ CuCl_2$ [5])
$2(-CH_2 . S . CH_2 . COOCH_3)_2,\ CuCl_2$ [5])

Zn^{II} $(CH_3)_2S,\ ZnBr_2$ [2])
Cd^{II} $(CH_3)_2S,\ CdJ_2$ [3])
Hg^{II} $2(CH_3)_2S,\ 3\,HgCl_2$ [6])
$(CH_3)_2S,\ HgJ_2$ [6])
$(C_2H_5)_2S,\ HgJ_2$ [3])
$2\ {CH_3 \atop C_2H_5}{>}S,\ HgJ_2$ [7])
$\begin{matrix} CH_2-S-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-S-CH_2 \end{matrix},\ HgCl_2$ [8]).

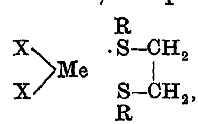
Einige Verbindungen von Sulfiden mit Salzen höherwertiger Metalle mögen die Zusammenstellung beschließen:

Au^{III} $\begin{matrix} CH_2-S-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-S-CH_2 \end{matrix},\ 2\,AuCl_3$ [8])

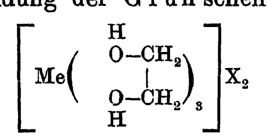
Ti^{IV} $(C_2H_5)_2S,\ TiCl_4$ [9])
$2(C_2H_5)_2S,\ TiCl_4$ [9])

Al^{III} $(C_6H_5)_2S,\ AlCl_3$ [10])
Sn^{IV} $2(CH_3)_2S,\ SnCl_4$ [11])
$2(CH_3)_2S,\ SnBr_4$ [11])
$2(C_2H_5)_2S,\ SnCl_4$ [11])
$2(C_2H_5)_2S,\ SnBr_4$ [11]).

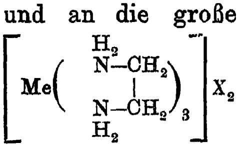
Eine besondere Erwähnung verdienen die Molekülverbindungen der Disulfide $RS \cdot (CH_2)_n \cdot SR$. Tschugaeff konnte zeigen, daß solche Disulfide dann besonders leicht Kupferchlorid und Nickelrhodanid addieren, wenn n gleich 2 ist, wenn sich also, entsprechend der Formel



heterozyklische Fünfringe herausbilden können. Diese Tatsache erinnert lebhaft an die leichte Bildung der Grün'schen Metallsalzglykolate



und an die große Stabilität der äthylendiaminhaltigen Metalliaksalze



Nehmen wir noch hinzu, daß auch bei den Verbindungen erster Ordnung Fünfringsysteme besonders bevorzugt sind, so erkennen wir, daß Hauptvalenz- und Nebenvalenzbindungen weitgehend ubereinstimmen.

---

[1]) Tschugaeff, B. **41**, 2222 [1908]. [2]) Patein, Bl. [3] **3**, 168 [1890]; C. **1890**, I, 639. [3]) Werner u. Maiborn, Z. a. Ch **15**, 14 [1897]. [4]) Ardell, Z. a. Ch. **14**, 143 [1897] [5]) Tiberg, B. **49**, 2029 [1916]. [6]) Beilst. IV, Bd. I, 289 [7]) Linnemann, A. **120**, 64 [1861]. [8]) Husemann, A. **126**, 286 [1863]. [9]) Demarçay, Bl. [2] **20**, 132 [1873]; J. **1873**, 516. [10]) Boeseken, C. **1905**, II, 228. [11]) Werner u. Pfeiffer. Z. a. Ch. **17**. 101 [1898].

Die oben angeführten Dialkylsulfidverbindungen der Zinntetrahalogenide $SnCl_4$, $2R_2S$ und $SnBr_4$, $2R_2S$ sind, in Analogie mit den ganz entsprechend zusammengesetzten Aetheraten und Alkoholverbindungen SnX_4, $2R_2O$ und SnX_4, 2ROH, als reine Anlagerungsverbindungen der Formel $X_4Sn(SR_2)_2$ aufzufassen (Zinn: Koordinationszahl = 6). Von diesen „Thioätheraten" sind die $SnCl_4$-Verbindungen farblos, die $SnBr_4$-Verbindungen aber, obwohl auch ihre Komponenten farblos sind, schön gelb gefärbt; die Ursache dieser Färbung ist noch nicht mit Sicherheit erkannt.

Von den vier theoretisch möglichen Salzreihen sulfidhaltiger Platosalze

$[Pt(SR_2)_4]X_2$ (I) $[Pt(SR_2)_3X]X$ (II) $[Pt(SR_2)_2X_2]$ (III) $[Pt(SR_2)X_3]Me$ (IV)

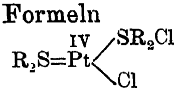
haben sich bisher I und III realisieren lassen.

Die Verbindungen PtX_2, $2R_2S$, deren Kenntnis wir vor allem Blomstrand[1]), Klason[2]) und Tschugaeff[3]) verdanken, existieren im allgemeinen in zwei monomolekularen isomeren Formen (α- und β-Form), die beide in organischen Flüssigkeiten löslich sind:

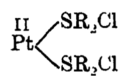
$PtCl_2$, $2(CH_3)_2S$ { α-Form: zitronengelbe Kristalle; β-Form: lichtgelbe Tafeln

$PtCl_2$, $2(C_2H_5)_2S$ { α-Form: hochgelbe Kristalle; β-Form: grünlichgelbe Tafeln.

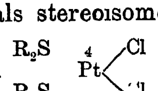
Im Gegensatz zu Klason, der als Anhänger der klassischen Valenzlehre den Isomeren die Formeln

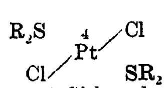

α-Chlorid

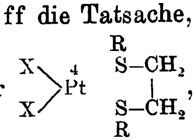
und


β-Chlorid

zuerteilt, faßt Werner[4]) die beiden Formen, entsprechend seiner Koordinationslehre, als stereoisomer auf:

Cisform 
α-Chlorid

und Transform .
β-Chlorid

Für die Werner'sche Auffassung spricht nach Tschugaeff die Tatsache, daß die monomere Verbindung mit 1,2-Dithioglykoläther , bedingt durch den Ringschluß, nur in einer einzigen Form (Cisform) existiert. Die Verteilung der Konfigurationsformeln auf die beiden Iso-

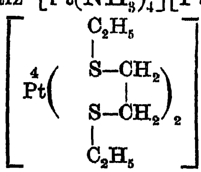
---

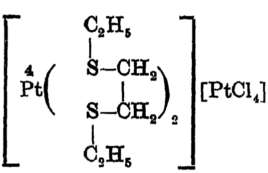
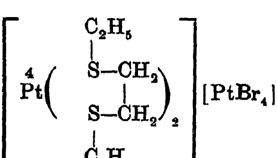
1) C W. Blomstrand, J. pr. [2] **27**, 190 [1883]; **38**, 352 [1888], mit C. Rudelius, ebenda 497. 2) Klason, J. pr. [2] **67**, 1 [1903], mit J. Wanselin, ebenda 41; Klason, B **28**, 1493 [1895] 3) Tschugaeff u. Subbotin, B. **43**, 1200 [1910]; Tschugaeff u. Fraenkel, C. r. **154**, 33 [1912]; C. **1912**, I, 643. 4) Werner, Lehrb. d. Stereochemie S. 340 ff.

meren ist nicht ganz sicher. Da sich bei denjenigen cis-trans-isomeren Platinsalzen, die eine strenge Konfigurationsbestimmung erlauben, die Cisform immer als die tiefer farbige herausgestellt hat, so wollen wir auch im vorliegenden Falle die tiefer farbige α-Form zu den cis-, die weniger tieffarbige β-Form zu den trans-Verbindungen rechnen.

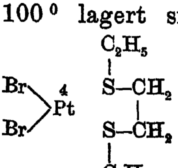
In einer Reihe von Fällen treten die Verbindungen $PtCl_2$, $2R_2S$ noch in einer dritten, unlöslichen Form von rötlicher Farbe auf (γ-Form). Schon Blomstrand und Klason hatten für sie die bimolekulare Formel $[Pt(SR_2)_4][PtCl_4]$, nach der eine Vereinigung des komplexen negativen Ions $(PtCl_4)^{II}$ mit dem komplexen positiven Ion $[Pt(SR_2)_4]^{II}$ vorliegt, in Betracht gezogen, aber wieder verworfen Die Richtigkeit dieser Formulierung auf analytischem wie synthetischem Wege exakt bewiesen zu haben, ist das Verdienst von Tschugaeff und seinen Mitarbeitern. Es gelang ihnen bei der γ-Form des Salzes $PtCl_2$, $2(CH_3)_2S$ die Abbaureaktion

$$[Pt(S(CH_3)_2)_4][PtCl_4] + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt(S(CH_3)_2)_4]Cl_2 + [Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$$

zu verwirklichen, und von den Abbauprodukten wenigstens das Magnussche Salz $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ in reiner Form zu isolieren. Dann konnten sie aus  Cl_2 und $[PtCl_4]K_2$ durch einfachen doppelten Umsatz ein typisches rotes γ-Salz darstellen, dem nach dieser Synthese die Formel (I)

I  II 

zukommen muß; auch das entsprechende graustichig gefärbte Bromid ließ sich leicht synthetisch aufbauen (Formel II). Beim Erhitzen auf 100° lagert sich dieses Produkt in die monomolekulare Verbindung

 um, wobei die Farbe hellgelb wird.

Zusammenfassend konstatieren Tschugaeff und Fraenkel[1]), daß die Beständigkeit der γ-Formen sinkt, wenn man von einem Disulfid zu

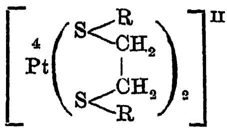
[1]) Tschugaeff u. Fraenkel, C. r. **154**, 33 [1912]; C. **1912**, I, 643.

einem Monosulfid, vom Chlorid zum Bromid übergeht; entsprechende Jodide existieren überhaupt nicht. Besonders stabil sind die γ-Formen bei den Nitriten; sie wurden von Tschugaeff und Chlopin[1]) näher untersucht.

In den Verbindungen (γ-Formen)

$$(PtX_2, 2R_2S)_2 \quad \text{und} \quad (PtX_2, R.S.R^{II}.S.R)_2$$

liegen nach alledem Halogenoplatoate der komplexen Radikale

$[\overset{4}{Pt}(SR_2)_4]^{II}$ resp. 

vor. Tschugaeff und seinen Mitarbeitern ist es nun gelungen, noch weitere Salze dieser zweiwertigen Platin-Thioäther-Radikale darzustellen, so das Hexachloroplateat

$$[Pt(S(CH_3)_2)_4][PtCl_6],$$

welches beim Erwärmen in die Verbindungen

$$[PtCl_2((CH_3)_2S)_2] \quad \text{und} \quad [PtCl_4((CH_3)_2S)_2]$$

zerfällt; dann eine Reihe von Salzen, die sich von den komplexen Säuren

$$[FeCy_5(NO)]H_2, [RhCl_6]H_3, [OsCl_6]H_3, [PO_6(WO_3)_{12}]H_7, C_6H_2(NO_2)_3OH \text{ usw.}$$

ableiten.

Beispiele

$[Pt(C_2H_5S.CH_2.CH_2.SC_2H_5)_2][FeCy_5NO]$ grauviolette Nadeln
$[Pt(S(CH_3)_2)_4][FeCy_5NO]$ braune Tafeln
$[Pt(S(CH_3)_2]_4][C_6H_2(NO_2)_3O]_2$ hellgelber Niederschlag

Die einfachen Salze der Reihe, wie die Chloride und Bromide, sind so leicht zersetzlich, daß sie sich nicht im festen Zustand isolieren lassen.

Zu erwähnen sind noch einige von Klason[2]) beschriebene Uebergangsglieder zwischen den Sulfidadditionsprodukten und den Metallammoniaksalzen, die aufs schönste die konstitutionelle Analogie beider Verbindungsreihen zeigen.

Den Tetramminplatosalzen $[Pt(NH_3)_4]X_2$ schließen sich z B. die Verbindungen

$$[Pt(NH_3)_3(S(C_2H_5)_2)]Cl_2 \quad \text{und} \quad [Pt(NH_3)_2(S(CH_3)_2)_2]Cl_2,$$

den Chlorotriamminsalzen $[ClPt(NH_3)_3]X$ die Verbindungen

$$[ClPt(NH_3)_2(S(C_2H_5)_2)]Cl, \quad [ClPt(NH_3)_2(S(C_2H_5)_2)]_2[PtCl_4]$$
$$\text{und } [C_2H_5S.Pt(NH_3)_2(S(C_2H_5)_2)]Cl$$

an, usw.

Die bisher dargestellten Alkylsulfidverbindungen mit vierwertigem Platin sind sämtlich nach der Formel $[X_4Pt(SR_2)_2]$ zusammengesetzt, gehören also zu den reinen Anlagerungsverbindungen:

---

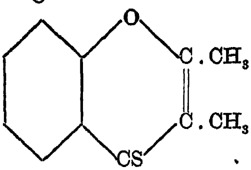
[1]) Tschugaeff u. Chlopin, Z. a. Ch 82, 401 [1913]. [2]) Klason, J. pr. [2] 67, 1, 41 [1903]; B. 28, 1493 [1895].

$PtCl_4$, $2S(CH_3)_2$ [1]	$PtBr_4$, $2S(C_2H_5)_2$ [2]
PtJ_4, $2S(CH_3)_2$ [1]	$PtCl_4$, $2S(C_3H_7)_2$ [3]
$PtCl_2Br_2$, $2S(CH_3)_2$ [1]	$PtCl_4$, $2S(C_4H_9)_2$ [4] usw.

Isomerieerscheinungen sind bei ihnen noch nicht aufgefunden worden [5]).

Verbindungen der Thioketone.

Zu dieser Verbindungsreihe müssen wir die von Simonis und Elias [6]) dargestellten Salz- und Säureverbindungen des Dimethylthio-

chromons  rechnen:

(Dimethylthiochromon = A)

A, $HgCl_2$	grüne Körner	A, $2BiJ_3$	karminrote Nädelchen
2A, $HgCl_2$	goldglänzende Tafeln	2A, $PtCl_4$	schwarzbraune Kristalle
A, CuCl	graphitähnliche Masse	A, $(FeCl_4)H$	hellgrüne Kristallmasse
A, $AuCl_3$	fast schwarzer Nd.	2A, $(UO_2Cl_4)H_2$	krist. rosafarbene Masse.
3A, $2AuCl_3$	hellbraun, amorph		

Weiteres experimentelles Material liegt auf diesem Gebiet noch nicht vor. Von besonderem Interesse wäre ein Vergleich der Halochromieerscheinungen entsprechender Ketone und Thioketone.

Verbindungen der Thioamide.

Vom Thioamid der Essigsäure $CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$ leiten sich die Verbindungen [7])

$[Pt(CH_3 . CS . NH_2)_4]Cl_2$	$[Pt(CH_3 . CS . NH_2)_4][PtCl_6]$
$[Pt(CH_3 . CS . NH_2)_4]SO_4$	$[Cu(CH_3 . CS . NH_2)_4]Cl$ [8])

ab; ihnen schließen sich die Xanthogenamidverbindungen

$(C_2H_5O . CS . NH_2 = Xa)$

$[PtXa_4]SO_4$ [9])	CuCl, 1 Xa [10])	CuJ, 2 Xa [10])	CuCNS, 1 Xa [10])
$[PtXa_4]Cl_2$, C_2H_5OH [9])	CuCl, 2 Xa	CuJ, 3 Xa	3 CuCNS, 2 Xa
$[PtXa_4][PtCl_6]$ [9])	CuCl, 3 Xa		10 CuCNS, 1 Xa
	CuCl, 4 Xa		

an.

Von besonderem Interesse aber sind die Verbindungen des Thioharnstoffs und seiner Alkylderivate. Schon der Entdecker des Thio-

---

[1]) Blomstrand u. Enebuske, J pr. [2] 38. 365 [1888]. [2]) Blomstrand u. Weibull, J. pr. [2] 38, 352 [1888]. [3]) Blomstrand u. Rudelius, J. pr. [2] 38, 508 [1888]. [4]) Blomstrand u. Löndahl, J pr. [2] 38, 515 [1888]. [5]) Tschugaeff u. Benewolensky, Z. a. Ch 82, 420 [1913]. [6]) H. Simonis u. Elias, B. 49, 1116 [1916]. [7]) Kurnakow, J. pr. [2] 51, 246 [1895] [8]) Kurnakow, R. 27, 46 [1894]. [9]) Kurnakow, J. pr. [2] 51, 250 [1895]; C. 1894, I, 460. [10]) Debus, A. 82, 263 ff. [1852].

harnstoffs, Reynolds [1]), wies auf die Fähigkeit dieser Substanz Metallsalze anzulagern hin.

Aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Thioharnstoffplatosalze und der Thioharnstoffkuprosalze (s. u.) geht unzweifelhaft hervor, daß Thioharnstoff koordinativ einwertig ist, also im allgemeinen nur eine Nebenvalenz betätigt. Wahrscheinlich geht diese Nebenvalenz vom Schwefelatom des Thioharnstoffmoleküls und nicht von einem seiner Stickstoffatome aus:

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!>\!C{=}S \quad MeX,$$

denn nur unter dieser Voraussetzung lassen sich Harnstoff- und Thioharnstoffmetallsalze übereinstimmend formulieren, da für die ersteren die Konstitutionsformel $\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!>\!C{=}O \cdot\cdot MeX$ feststeht.

Daß Alkalisalze Thioharnstoff addieren können, wissen wir aus einer Untersuchung von Rosenheim [2])

KJ, 4 Thi $\qquad$ $CsCl$, 4 Thi.

Den Rosenheim'schen Salzen schließen sich die Ammoniumsalzverbindungen [3])

$[NH_4]Br$, 4 Thi	$[N(CH_3)H_3]Br$, 4 Thi	$[N(C_2H_5)_3H]Br$, 3 Thi
$[NH_4]J$, 4 Thi	$[N(C_2H_5)_2H_2]Br$, 3 Thi	$[N(C_2H_5)_4]Br$, 2 Thi
$[NH_4]NO_3$, 4 Thi [2])		usw.

an. Sie bieten deshalb besonderes Interesse, weil in ihnen Atomgruppen die Rolle von Koordinationszentren spielen. Ebenso wie in den Alkalisalzverbindungen die Thioharnstoffmolekule um die Alkalimetallatome gruppiert sind, so sind in den Ammoniumsalzverbindungen die Thioharnstoffmoleküle um die Ammoniumradikale gelagert. Wie groß die maximale Koordinationszahl der Ammoniumradikale ist, läßt sich aus den bisher dargestellten Verbindungen noch nicht mit Sicherheit ersehen.

Verwandt mit diesen Additionsprodukten der Alkali- und Ammoniumsalze sind die Silber- [1]), Gold- [4]) und Thalliumverbindungen [5]):

$AgCl$, 2 Thi	$AgNO_3$, 1 Thi	$TlCl$, 4 Thi
$AgBr$, 2 Thi	$AgNO_3$, 3 Thi	$TlBr$, 4 Thi
AgJ, 1 Thi	$Ag_2C_2O_4$, 6 Thi	$TlNO_3$, 4 Thi
$AgCN$, 2 Thi	——	Tl_2CO_3, 8 Thi
	$AuCl$, 2 Thi	Tl_2SO_4, 7 Thi, $2H_2O$.

Ferner gehören hierher die zahlreichen Thioharnstoffverbindungen des

---

[1]) Reynolds, A. **150**, 232 [1869]. [2]) Rosenheim u. Loewenstamm, Z. a. Ch. **34**, 73 [1903]. [3]) J. E Reynolds, Soc **53**, 858 [1888]; C. **1888**, II, 1607; Soc. **59**, 385 [1891]; C. **1891**, II, 22, 59; Reynolds u. Werner, Soc. **83**, 6 [1903]; C. **1903**, I, 77, 447; Carrara, G. [1] **22**, 343 [1892]; C. **1892**, II, 39. [4]) Beilst. IV, Bd. III, 187; Kurnakow, B. **24**, 3956 [1891]. [5]) Rosenheim u. Loewenstamm, Z. a. Ch. **34**, 72 [1903].

einwertigen Kupfers, deren vollständige Konstitutionsaufklärung wir den Untersuchungen Kohlschütters[1]) verdanken.

Nach Kohlschütter ist Kupfer in den Kuprothioharnstoffsalzen koordinativ dreiwertig, so daß ein Kuprosalz im Maximum drei Moleküle Thioharnstoff aufnimmt. Das in den Grenzverbindungen $[CuThi_3]X$, z. B. in den Salzen $[CuThi_3]Cl$ und $[CuThi_3]NO_3$, vorhandene komplexe Radikal $[CuThi_3]^I$ konnte durch Molekulargewichtsbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen, Ueberführungsversuche und doppelte Umsatzreaktionen exakt nachgewiesen werden. In den wäßrigen Lösungen der Tri-thioharnstoffsalze findet, bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand, Ersatz eines Thioharnstoffmoleküls durch ein Wassermolekül statt[2]), so daß Verbindungen der Formel $[CuThi_2(OH_2)]X$ entstehen; solche lassen sich auch im festen Zustand isolieren.

Das wasserfreie Chlorid CuCl, 2 Thi ist nach Kohlschütter als reine Anlagerungsverbindung ohne ionogenen Rest $[CuTh_2Cl]$ aufzufassen; über die Konstitution der Verbindung CuCl, 1 Thi, $^1/_2 H_2O$ läßt sich noch nichts Bestimmtes aussagen. Möglicherweise liegt ein Salz der Formel $[CuThi(OH_2)][CuThiCl_2]$ oder $[CuThi_2(OH_2)][CuCl_2]$ vor.

Die Thioharnstoffverbindungen der Salze zweiwertiger und dreiwertiger Metalle bieten mit Ausnahme der Verbindungen des zweiwertigen Platins und zweiwertigen Quecksilbers bisher weniger Interesse.

Die Thioharnstoffplatosalze[3]) besitzen die allgemeine Formel $[PtThi_4]X_2$; sie schließen sich ganz den entsprechenden Verbindungen des Thioazetamids und des Xanthogenamids an. Man kennt das Chlorid, Bromid, Nitrat, Rhodanid, Pikrat usw. der Reihe. Analoge Verbindungen substituierter Thioharnstoffe sind ebenfalls bekannt[4]):

$[Pt(CH_3 . NH . CS . NH_2)_4]Cl_2$ $[Pt(C_2H_5 . NH . CS . N(C_2H_5)_2)_4]Cl_2$
$[Pt(C_2H_5 . NH . CS . NH_2)_4]Cl_2$ usw.

Quecksilberchlorid gibt eine Verbindung mit 4 wie eine solche mit 2 Molekülen Thioharnstoff. Die Tetrathioharnstoffverbindung verhält sich entsprechend der Formel $[HgThi_4]Cl_2$ als normales drei-ioniges Salz mit großem elektrolytischem Leitvermögen. Die Verbindung $[HgThi_2Cl_2]$ ist ein Nichtelektrolyt[5]).

Von den übrigen Thioharnstoffverbindungen seien noch folgende aufgezählt[6]):

---

[1]) Kohlschütter u. Brittlebank, A. 349, 232 [1906]; siehe auch Rosenheim u Loewenstamm, Z. a. Ch. 34, 62 [1903]

[2]) Daher ist $CS(NH_2)_2$ koordinativ einwertig.

[3]) Kurnakow, J. pr. [2] 50, 483 [1894]; Sell u. Easterfield, Chem. N. 68, 223 [1893]; C. 1893, II, 1088

[4]) Kurnakow, J. pr. [2] 50, 498 [1894].

[5]) A. Rosenheim u V. J. Meyer, Z. a. Ch. 49, 14 [1906].

[6]) Siehe auch die Angaben in Beilst. IV, Bd. III, 184 ff.

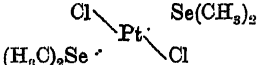
$[PdThi_4]Cl_2$ [1])	$HgCl_2$, 2 Thi [6])	$ZnCl_2$, 2 Thi [4])	2 Thi, H_2PtCl_6 [8])
$[PdThi_4]SO_4$ [1])	$HgCl_2$, 4 Thi [6])	$CdSO_4$, 2 Thi [4])	2 Thi, $HPtCl_3$ [9])
$[OsThi_6]Cl_3$, H_2O [2])	HgJ_2, 1 Thi [4])	$SnCl_2$, 2 Thi [4])	
$[CrCl_3Thi_3]$ [3])	$Hg(SCN)_2$, 1 Thi [7])	$PbCl_2$, 2 Thi [5])	
		$Pb(SCN)_2$, 4 Thi [5]).	

b) Additionsprodukte selen- und tellurhaltiger Verbindungen.

Die Dialkylselenide R_2Se stellen sich in ihrem Verhalten gegen Platinsalze so weitgehend den Dialkylsufiden R_2S an die Seite, daß entsprechende Additionsprodukte gleiche Isomerieerscheinungen zeigen [10]).

So tritt die Verbindung $PtCl_2$, $2 Se(CH_3)_2$ in drei isomeren Formen auf, zwei monomolekularen und einer dimolekularen. Die beiden monomolekularen Formen, von denen die α-Form orangerote Tafeln, die β-Form aber ein mikrokristallinisches, schwefelgelbes Pulver bildet, sind stereoisomer zueinander:

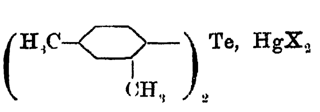

Cisform

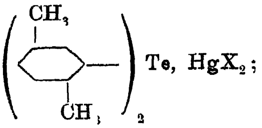

Transform ;

die γ-Form entspricht der Formel $[Pt(Se(CH_3)_2)_4][PtCl_4]$, ist also als Vereinigung eines komplexen positiven mit einem komplexen negativen Radikal zu betrachten; sie ist sehr unbeständig und geht leicht in die α- und β-Form über.

Diäthylselenid $(C_2H_5)_2Se$, Diphenylselenid $(C_6H_5)_2Se$ und das Selenid $C_2H_5 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $Se \cdot C_2H_5$ geben ganz ähnliche Additionsprodukte.

Die einzigen tellurhaltigen Molekulverbindungen, die ich in der Literatur finden konnte, sind die folgenden [11]):





in diesen Formeln kann X gleich Cl, Br oder J sein.

7. Additionsprodukte halogenhaltiger Verbindungen.

(Affinitätsabsättigung am Halogen.)

Es sollen hier vor allem die durch ihre tiefen Farben bemerkenswerten Salz- und Säureverbindungen des Triphenylmethylchlorids und

---

1) Kurnakow, J pr. [2] **50**, 496 [1894]. 2) Tschugaeff, C. **1919**, I, 717 3) Pfeiffer, B. **36**, 1928 [1903]. 4) Maly, B. **9**, 172 [1876]. 5) Claus, A. **179**, 132 [1875]. 6) Claus, B. **9**, 226 [1876]. 7) Nencki, B. **6**, 598 [1873]. 8) Prätorius-Seidler, J. pr. [2] **21**, 143 [1880]. 9) Rathke, B. **17**, 307 [1884]. 10) Fritzmann, Z. a Ch. **73**, 239 [1912]; siehe auch Petrén, Z. a Ch. **20**, 62 [1899] und Tschugaeff u. Chlopin, Z. a Ch. **86**, 241 [1914]. 11) Lederer, B. **49**, 334 [1916].

seiner Verwandten besprochen werden. Die Molekülverbindungen der aliphatischen Halogenide sind nur in geringer Zahl bekannt und wenig untersucht worden; es genügt daher deren kurze Aufzählung.

a) Verbindungen aliphatischer Halogenide.

Hingewiesen sei zunächst auf die eigenartig zusammengesetzten Aluminiumsalzverbindungen von Konowalow[1]) und Plotnikow[2]):

$2 C_2H_5Br, 2 AlBr_3, CS_2$	$C_2H_5Br, AlBr_3, H_2S$ F. 81°
$C_2H_4Br_2, AlBr_3, CS_2$ F. 137/38°	$C_2H_4Br_2, AlBr_3, H_2S$ Zers. 200°
$C_2H_5Br, AlBr_3, Br_2, CS_2$ F. 69/71°	$CHBr_3, AlBr_3, H_2S$

und die von Hantzsch und Caldwell[3]), sowie Scholl und Steinkopf[4]) studierten Silbersalzverbindungen:

	$NC.CH_2.J, AgNO_3$
$2 CH_3J, (O_2N)_2C{=}NO_2Ag$	$NC.CH_2.Br, AgNO_3$
	$J.CH_2J, AgNO_3$.

Grignard[5]) beschreibt eine Verbindung von Allylmagnesiumjodid mit Allyljodid

$$CH_2{=}CH.CH_2J, CH_2{=}CH.CH_2.Mg.J.$$

Bei der Besprechung des Mechanismus chemischer Reaktionen werden wir auf diese Additionsprodukte noch einmal zurückkommen.

Von Interesse wären dann noch das Hydrat des Methylchlorids

$$CH_3Cl, 7(?)H_2O$$ [6])

und die Schwefelverbindungen[7])

$CHJ_3, 3S_8$ hellgelbe Prismen: F. = 93°

$C_2J_4, 4S_8$ gelbe Tafeln; F. = 97—103°

Letztere schließen sich ganz den Schwefelverbindungen der anorganischen Jodide $AsJ_3, 3S_8$ und $SbJ_3, 3S_8$ an: sie alle enthalten auf je 1 Jodatom je 1 Schwefelmolekül S_8, so daß ihnen wohl die allgemeine Konstitutionsformel $R(J \cdot \cdot S_8)_n$ zugeschrieben werden muß.

b) Verbindungen des Triphenylmethylchlorids und seiner Verwandten.

Kurz nachdem von Gomberg im Jahre 1900 das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ entdeckt worden war[8]), teilten Norris und Sanders[9]) die interessante Beobachtung mit, daß das farblose Triphenylmethylchlorid mit Aluminiumchlorid ein dunkelbraunes, gut kristallisiertes Salz der Formel

$$(C_6H_5)_3CCl, AlCl_3$$

---

[1]) Konowalow, C 1898, II, 361. [2]) Plotnikow, C 1903, I, 19; 1913, II, 2094. [3]) Hantzsch u. Caldwell, B. 39, 2472 [1906]. [4]) Scholl u. Steinkopf, B. 39, 4393 [1906]. [5]) V. Grignard, C. r. 132, 561 [1901]. [6]) Beilst. IV, Bd I, 60. [7]) Auger, C. r. 146, 477 [1908]; C. 1908, I, 1250 [8]) Gomberg, B 33, 3150 [1900]. [9]) Norris u. Sanders, C. 1901, I, 463.

gibt. Sie nahmen an, daß diese Verbindung zu den Doppelsalzen gehört, entsprechend etwa der Formel:

$$(C_6H_5)_3C{-}\overset{III}{Cl}{=}\overset{III}{Cl}{-}Al\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

Bald darauf zeigten Kehrmann und Wentzel[1]), daß sich Triphenylmethylchlorid ganz allgemein mit Metallsalzen zu teilweise prächtig kristallisierten, farbigen Doppelsalzen vereinigt; sie analysierten aber nur die Zinnchloridverbindung $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$. Bemerkenswert ist ferner ihre Angabe, daß sich eine Eisessiglösung des Triphenylmethylchlorids mit rauchender Salzsäure orangegelb färbt.

In der Folgezeit sind dann noch eine ganze Reihe farbiger Metallsalz-, Säure- und Halogenverbindungen der Triarylmethylhalogenide dargestellt worden, die hier übersichtlich zusammengestellt seien; sie bilden sich durch direkte Vereinigung der Komponenten:

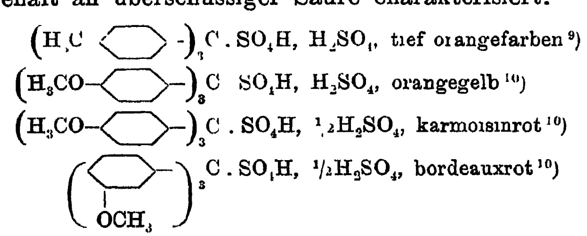
$(C_6H_5)_3CCl, SbCl_5$, rot [2])
$(H_3C.C_6H_4)_3CCl, ZnCl_2$, orange [2])
$(H_3C.C_6H_4)_3CCl, HgCl_2$, rot [2])
$(H_3C.C_6H_4)_3CCl, FeCl_3$, gelb [2])
$(Cl.C_6H_4)_3CCl, SnCl_4$, rot (blauer Schimmer) [3])
$(J.C_6H_4)_3CCl, SnCl_4$, karmoisinrot [3])

$(C_6H_5)_2\underset{|}{\underset{Cl}{C}}.C_6H_4.C_6H_4.\underset{|}{\underset{Cl}{C}}(C_6H_5)_2, SnCl_4$ [4])
fuchsinartige Kristalle

$(C_6H_5)_3CBr, Br_5$, granatrot [2]) [6])
$(C_6H_5)_3CBr, J_5$ [2])
$(C_6H_5)_3CJ, J_5$, blaugrün [2]) [6])

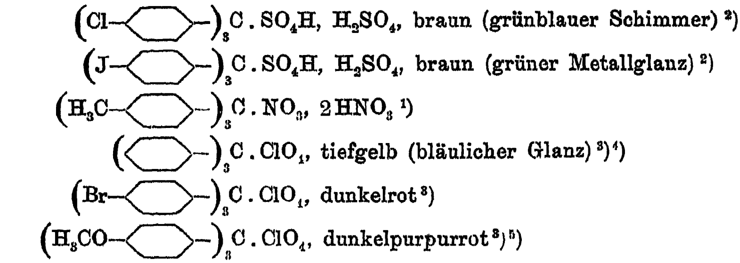
$(C_6H_5)_3CCl, 6HCl$, eigelb [5])
$(C_6H_5)_3CBr, 6HBr$, eigelb [5])
$(H_3CO.C_6H_4)_3CCl, HCl$, dunkelrot [7])
$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ (H_3CO.C_6H_4)_2\end{matrix}\right\}CCl, HCl$, rotes Oel [7])
$(C_6H_5.C_6H_4)_3CCl, 4SO_2$ [8])
fuchsinartige Kristalle

Diesen farbigen Molekülverbindungen der Triarylmethylhalogenide schließen sich noch farbige Verbindungen salzartigen Charakters an, die aus den Karbinolen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Ueberchlorsäure entstehen, also als Triarylmethylsulfate, -nitrate und -perchlorate bezeichnet werden müssen. Von diesen Triarylmethylsalzen sind die Perchlorate normal zusammengesetzt, die Sulfate und Nitrate aber durch einen Gehalt an überschüssiger Säure charakterisiert:



---

[1]) Kehrmann u. Wentzel, B. **34**, 3818 [1901]. [2]) Gomberg, B. **35**, 1822 [1902]. [3]) Baeyer, B. **38**, 1162 [1905]. [4]) Tschitschibabin, B. **40**, 1817 [1907]. [5]) Kurt H. Meyer, B. **41**, 2576 [1908]. [6]) Wieland, B. **42**, 3024 [1909]. [7]) Gomberg u. Cone, A. **370**, 91 [1909]. [8]) Schlenk, Weickel u. Herzenstein, A. **372**, 9 u. 25 [1910]. [9]) Norris, C. **1908**, I, 368 [10]) Baeyer, B. **38**, 1161 [1905].



$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H_3C \,.\, C_6H_4\end{matrix}\right\}C \,.\, ClO_4$, braungelb[3] $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ Cl \,.\, C_6H_4\end{matrix}\right\}C \,.\, ClO_4$, rot[3]) usw.

Zunächst seien einige Angaben über die Eigenschaften der Triarylmethylhalogenide selbst mitgeteilt. Diese an sich farblosen Verbindungen geben je nach der Natur des Lösungsmittels sowohl farblose wie farbige Lösungen; so löst sich Triphenylmethylchlorid farblos in Benzol, Aether und Pyridin, hingegen mit prachtvoll gelber Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd. In den farbigen Lösungen der Triarylmethylhalogenide sind jedenfalls farbige Solvate enthalten; so konnte aus der SO_2-Lösung des Chlorids $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$ die Verbindung $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl$, $4SO_2$ in Form fuchsinartiger, metallisch glänzender Kristalle isoliert werden[6]). Besonders wichtig aber ist die Tatsache, daß die SO_2-Lösungen der Triarylmethylhalogenide starke elektrolytische Leitfähigkeit zeigen, indem die Halogenide in flüssigem Schwefeldioxyd weitgehend in die Ionen $(R_3C)^+$ und X^- gespalten sind. Es lassen sich daher die SO_2-Lösungen der Halogenide wie gewöhnliche wäßrige Salzlösungen elektrolysieren, wobei an der Kathode freies Triarylmethyl auftritt[6]):

$$(R_3C)^+ + \ominus \rightarrow R_3C.$$

Zunächst war man der Ansicht, daß die Triarylmethylhalogenide nur in farbigen Lösungen in Ionen dissoziieren, doch fanden Hantzsch und Meyer[7]), daß sich die farblose Lösung des Triphenylmethylbromids in Pyridin, in der die im festen Zustand isolierbare Verbindung $(C_6H_5)_3CBr$, NC_5H_5 enthalten ist, ebenfalls wie eine wäßrige Salzlösung verhält.

Aus diesen Tatsachen müssen wir den Schluß ziehen, daß die Triarylmethylhalogenide einen salzartigen Charakter besitzen, der vor allem in ihren Schwefeldioxyd- und Pyridinlösungen zur Geltung kommt. Damit ist die Doppelsalznatur der Metallsalzverbindungen und die Perhalogenid-

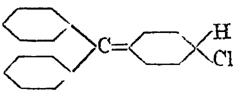
---

[1]) Norris, C. **1908**, I, 368. [2]) Baeyer, B **38**, 1161 [1905]. [3]) Gomberg u. Cone, A. **370**, 193 [1909]. [4]) K. A. Hofmann u. Kirmreuther, B. **42**, 4861 [1909]; von diesem Perchlorat existiert auch ein Monohydrat. [5]) K. A. Hofmann, Kirmreuther u. Thal, B. **43**, 185 [1910] (zinnoberrote Kristalle). [6]) Schlenk, Weickel u. Herzenstein, A. **372**, 10 u. 11 [1910]. [7]) Hantzsch u. Kurt H. Meyer, B. **43**, 336 [1910].

natur der Halogenverbindungen der Halogenide von selbst gegeben. Die Sulfate, Nitrate und Perchlorate der Triarylmethyle, die in ihren Eigenschaften ganz den obigen Doppelsalzen entsprechen, müssen wir ebenfalls zu den Salzen rechnen. Die Triarylkarbinole [1]) stellen die Basen all dieser „Karboniumsalze" dar.

Die Frage nach der Konstitution der Triarylmethylverbindungen ist seit einer Reihe von Jahren von mehreren Seiten aus experimentell und theoretisch bearbeitet worden, in der Hoffnung, eine möglichst einfache Erklärung für die Salznatur und die Farbenreaktionen der Halogenide zu finden. Es handelt sich im wesentlichen darum, ob man zur Deutung der Farbenerscheinungen genötigt ist chinoide Umlagerungen anzunehmen oder nicht, und ob sich, im Zusammenhang damit, für die Halogenide eine eigentümliche Tautomerie zwischen einer farblosen und einer farbigen Form, welch letztere in den farbigen Lösungen und den farbigen Molekülverbindungen vorhanden sein soll, nachweisen läßt.

Die Annahme zweier verschiedenartiger Formen der Triarylmethylhalogenide geht auf Kehrmann und Wentzel [2]) zurück (1901). Sie schlagen für das farbige Triphenylmethylchlorid, welches nach ihnen in den farbigen Metallsalzverbindungen des Chlorids vorhanden ist, die chinoide Formel



vor, die auch geeignet sein soll, den salzartigen Charakter des Chlorids zu erklären.

Diese Umlagerungstheorie, die auch fur die farbigen Sulfate, Nitrate und Perchlorate der Triarylkarbinole Gultigkeit haben müßte, hat in der Folgezeit viel Anklang gefunden (siehe z. B. die Arbeiten von Gomberg).

Kurz nach dem Erscheinen der Kehrmann-Wentzel'schen Arbeit fanden Baeyer und Villiger [3]) ihr sog. Potenzengesetz auf, welches ihrer Auffassung zufolge gegen die Umlagerungstheorie spricht.

Baeyer und Villiger verglichen unter anderem die Basizitäten von p-Methoxy-, pp-Dimethoxy- und ppp-Trimethoxytriphenylkarbinol miteinander, indem sie die gefärbten Lösungen der Substanzen in Eisessig-Schwefelsäure solange mit verdünntem Alkohol versetzten, bis Entfärbung, also Hydrolyse der Sulfate in Karbinol und Schwefelsäure eingetreten war. Je mehr Alkohol zur Entfärbung verbraucht wird, um so stabiler ist nach ihnen das Sulfat, um so basischer also das Karbinol.

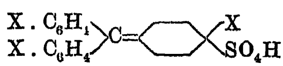
---

[1]) Aus ihnen entstehen die Salze durch doppelten Umsatz mit Säuren. [2]) Kehrmann u. Wentzel, B. 34, 3818 [1901]. [3]) Baeyer u. Villiger, B. 35, 3013 [1902]

Als Maß der Basizität wurde direkt die verbrauchte Alkoholmenge betrachtet.

Das Resultat war, daß sich die Basizitäten von Triphenylkarbinol, p-Methoxytriphenylkarbinol, pp-Dimethoxytriphenylkarbinol und ppp-Trimethoxytriphenylkarbinol zueinander wie 1 : 6,3 : 34,0 : 286 verhalten, also fast wie $1 : 6{,}5 : (6{,}5)^2 : (6{,}5)^3 = 1 : 6{,}5 : 42{,}2 : 275$. Daraus folgt für die Konstitution der Triarylmethylsulfate, daß bei ihnen keineswegs, wie es nach Kehrmann-Wentzel der Fall sein sollte, einer der drei Benzolreste eine besondere Rolle spielt; das Potenzengesetz kann nur dann gültig sein, wenn alle drei Phenyle gleichförmig wirken.

Ein weiteres Argument gegen die Umlagerungstheorie gab Baeyer [1]) im Jahre 1905 an. Die intensiv farbigen Trihalogentriphenylmethylsulfate sollten dann in Eisessiglösung mit Silberazetat Halogensilber geben, wenn ihnen, entsprechend der Theorie von Kehrmann und Wentzel, die chinoide Formel



zukäme. Dieser Umsatz tritt aber nicht ein, so daß Baeyer die chinoide Formel ablehnt. Er ist aber mit Kehrmann und Wentzel der Ansicht, daß die Triarylmethylverbindungen in zwei Zuständen existieren, einem farblosen, nicht ionisierbaren und einem farbigen, ionisierbaren. Zur Erklärung nimmt Baeyer an, daß die beiden Formen zwar gleich konstituiert seien, daß aber in der farbigen Form der negative Rest X durch eine besondere ionisierbare Valenz, von ihm Karboniumvalenz genannt und durch einen Zickzackstrich angedeutet, an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sei:

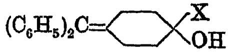
$$(C_6H_5)_3C{-}Cl + SnCl_4 = (C_6H_5)_3C{\sim\!\sim}Cl,\ SnCl_4$$
$$(C_6H_5)_3C{-}OH + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3C{\sim\!\sim}O\,.\,SO_3H + H_2O.$$

Für die chinoide Natur der farbigen Triarylmethylverbindungen trat in den folgenden Jahren vor allem Gomberg [2]) ein. Er studierte die Einwirkung von molekularem Silber auf halogenisierte Triphenylmethylchloride und zeigte, daß nicht nur das „Karbinol-Halogen“, sondern auch Kernhalogen herausgenommen wird. Dann fand er, daß man in p-bromierten Triphenylmethylchloriden, in Benzol- oder Schwefeldioxydlösung, das Kernhalogen mehr oder weniger weitgehend durch Silbersulfat herausnehmen kann, wobei primär farbiges, bromiertes Triphenylmethylsulfat entsteht, daß man ferner im p-Tribromtriphenylmethylchlorid dann alle drei Bromatome mit Hilfe von Chlorsilber durch Chloratome austauschen kann, wenn man flüssiges Schwefeldioxyd, in welchem sich das Chlorid farbig löst, und nicht etwa Toluol als Lösungsmittel

---

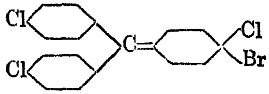
[1]) Baeyer, B. 38, 569 [1905]. [2]) Gomberg u. Cone, B. 39, 3274 [1906]; Gomberg, B. 40, 1847 [1907].

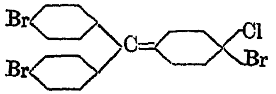
nimmt. Nach Gomberg ist diese leichte Reaktionsfähigkeit des p-Halogens in farbigen Triarylmethylverbindungen nur dann zu erklären, wenn man diesen Substanzen chinoide Struktur zuerteilt, sie also als Salze der Chinokarboniumbase



betrachtet.

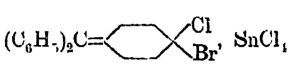
Baeyer[1]) stimmte dieser Schlußfolgerung von Gomberg nicht zu. Nach der Umlagerungstheorie sollten das Bromid des Trichlortriphenylmethyls und das Chlorid des Tribromtriphenylmethyls im farbigen Zustand, etwa in Form der Metallsalzanlagerungen, die Formeln





besitzen. Es müßten also ihre $FeCl_3$-Verbindungen bei der Zersetzung mit Wasser die gleiche Menge Chlorwasserstoff oder die gleiche Menge Bromwasserstoff geben. In Wirklichkeit aber spaltet das Chlorid ausschließlich Chlorwasserstoff und das Bromid ausschließlich Bromwasserstoff ab, eine Tatsache, die sich nach Baeyer mit der chinoiden Auffassung nicht vereinigen läßt.

Tschitschibabin[2]) wandte sich ebenfalls gegen die Ansichten Gombergs. Er untersuchte das Verhalten der $SnCl_4$-Verbindungen p-bromierter Triphenylmethylchloride gegen Wasser und fand, daß außer Chlorwasserstoff nicht einmal Spuren von Bromwasserstoff austreten, eine Tatsache, die sich nach seiner Ansicht mit der chinoiden Formulierung



nicht in Einklang bringen laßt. Ferner stellte er fest, daß bei der Kristallisation der bromierten Triphenylmethylchloride aus den farbigen Lösungen in Schwefeldioxyd (Rückbildung der farblosen Form) wieder die reinen Chloride entstehen, von denen man ausgegangen ist. Wären die Chloride in Schwefeldioxyd chinoidartig umgelagert, so sollte ein Gemisch von Chlorid und Bromid auskristallisieren.

Diesem Befund von Tschitschibabin gegenüber konstatierte Gomberg[3]) (1909), daß sich beim Behandeln von p-Tribromtriphenylmethylchlorid mit flüssigem Schwefeldioxyd auch das Bromid

$$(BrC_6H_4)_2(ClC_6H_4)CBr$$

bildet, so daß er bei seiner Ansicht bleibt, daß die farbigen Triarylmethylverbindungen chinoid konstituiert sind.

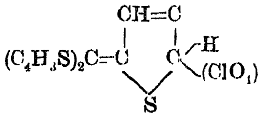
Zum entgegengesetzten Ergebnis kamen im gleichen Jahre Schlenk

---

[1]) Baeyer, B. 40, 3083 [1907]. [2]) Tschitschibabin, B. 40, 3965 [1907]
[3]) Gomberg, B. 42, 406 [1909].

und Weickel[1]). Ersetzt man im Triphenylkarbinol schrittweise die Phenylreste durch Diphenylreste, so findet eine gleichmäßige Vertiefung der Lösungsfarben der Karbinole in Eisessig-Schwefelsäure statt; es kann also nicht ein Ring chinoider Hauptfarbträger sein, sonst hätte beim Uebergang vom chinoiden Phenyl- zum chinoiden Diphenylrest eine sprunghafte Aenderung der Farbe eintreten müssen.

Einige Jahre später glaubte Schlenk[2]) einen weiteren Grund gegen die chinoide Auffassung der farbigen Triarylmethylsalze in der Tatsache gefunden zu haben, daß Trithienylmethylperchlorat $(C_4H_3S)_3C(ClO_4)$ in seinen Eigenschaften ganz dem Triphenylmethylperchlorat $(C_6H_5)_3C(ClO_4)$ entspricht, also ausgesprochen farbig ist. Trithienylmethylperchlorat chinoid zu schreiben, ist aber nach Schlenk nicht möglich. Doch konnte Pfeiffer[3]), bei Gelegenheit einer Untersuchung über die chinoide Natur des Maleinsäureanhydrids, darauf hinweisen, daß sich für das Schlenk'sche Salz zwanglos die chinoide Formel



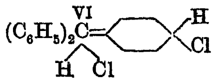
aufstellen läßt. Es kann also diese Verbindung nicht zur Entscheidung des Problems herangezogen werden.

Liegt nach alledem kein triftiger Grund vor, chinoide Umlagerungen bei den Triarylmethylsalzen anzunehmen, zumal die leichte Beweglichkeit des p-Halogens in den farbigen Verbindungen in Analogie mit der leichten Austauschbarkeit des Halogens gegen Rhodan in den Hantzsch-schen halogenisierten Diazoniumrhodaniden gebracht werden kann, so muß auch die Voraussetzung zweier isomerer Formen der Halogenide, einer farbigen und einer farblosen, als unnötig bezeichnet werden

Hierauf hat besonders Straus[4]) 1910 hingewiesen; er bezeichnet es als willkürlich in den gefärbten Lösungen des Triphenylmethylchlorids eine gefärbte Form des Chlorids selbst anzunehmen. Ursache der Färbung und zugleich Ursache der elektrolytischen Dissoziation ist seiner Meinung nach die Komplexbildung. Neuerdings hat auch Kehrmann[5]) (1918) die Annahme fallen gelassen, daß Triphenylmethylchlorid in zwei isomeren Formen existiert. Er bevorzugt für das farbige saure Chlorid der Reihe, welches in den HCl-haltigen Lösungen des Salzes vorhanden sein muß, die eigenartige Formel

---

[1]) Schlenk u. Weickel, A. **368**, 295 [1909].
[2]) Schlenk u. R. Ochs, B. **48**, 676 [1915].
[3]) P. Pfeiffer u. Th. Böttler, B. **51**, 1827 [1918].
[4]) Straus, A. **374**, 55 [1910].
[5]) Kehrmann, B. **51**, 468 [1918].



und überträgt sie auf die Triphenylmethanfarbstoffe.

Da mithin alle Annahmen über Umlagerungen und isomere Formen bei den Triarylmethylhalogeniden als überflüssig wegfallen, so werden wir den Halogeniden selbst die einfache Formel $R_3C—X$ und ihren farbigen Molekülverbindungen mit Salzen und Säuren die Koordinationsformel $R_3C—X \cdots A$ geben. Es erhebt sich dann aber die Frage, wie wir uns unter diesen einfachen Voraussetzungen das charakteristische Verhalten der Halogenide und der entsprechenden Sauerstoffsalze erklären können. Dies geschieht am besten wohl folgendermaßen:

In den Triarylmethylhalogeniden beanspruchen die drei Arylreste, kraft ihrer ungesättigten Natur, so viel Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms, daß dieses nicht mehr genügend Affinität zur festen Bindung des Halogenatoms zur Verfügung hat (Werner)[1]). Die Bindung zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem Halogenatom muß daher eine relativ lockere, das Halogenatom selbst mehr oder weniger stark ungesättigt, also additionsfähig sein.

Es erklärt sich auf diese Weise die Fähigkeit der Triarylmethylhalogenide, am Halogenatom Metallsalze und Säuren anzulagern, recht einfach; auch die leichte Abspaltbarkeit von Halogen (Bildung von Triarylmethylen mit Metallen) und die Salznatur der Halogenide, d. h. ihre Tendenz zur elektrolytischen Dissoziation, wird so ganz leicht verständlich. Die elektrolytische Dissoziation der Halogenide findet vor allem in den Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd statt In diesem Medium erfolgt dadurch eine weitere Lockerung der C—X-Bindung, die schließlich zur elektrolytischen Dissoziation führt, daß sich SO_2-Moleküle an den negativen Rest addieren, ihn umgeben und so vom Triarylmethylradikal förmlich wegdrängen. Von Schlenk[2]) konnte ja eine Verbindung der Formel

$$(C_6H_5\ C_6H_4)_3CCl,\ 4SO_2 = (C_6H_5 . C_6H_4)_3C\left(\begin{matrix} SO_2 \\ \cdot \\ O_2S . Cl . SO_2 \\ \cdot \\ SO_2 \end{matrix}\right)$$

im festen Zustand isoliert werden.

Auch die Leitfähigkeit der Pyridinlösungen der Triphenylmethylhalogenide läßt sich ganz einfach erklären. Pyridin wirkt auf die Triphenylmethylhalogenide wie Ammoniak auf Aethyljodid, lagert sich also zwischen das zentrale Kohlenstoffatom und den negativen Rest X ein:

$$C_2H_5J \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_3J \qquad R_3CX \xrightarrow{Py} R_3CPyX;$$

---

[1]) Werner, N Ansch Aufl. III, 105. [2]) Schlenk, Weickel u. Herzenstein, A. **372**, 10 [1910].

es entstehen so Pyridiniumsalze $R_3C \cdot Py \cdot X$, die normalerweise in die Ionen $(R_3C \cdot Py)^+$ und X^- dissoziieren.

Zur Erklärung der tiefen Farbe[1]) der Molekülverbindungen der Halogenide verhilft uns eine Betrachtung, die sich ganz an die Theorie der halochromen Salz- und Säureverbindungen der Aldehyde und Ketone anlehnt (siehe Seite 65). Der Addend sättigt einen mehr oder weniger großen Affinitätsbetrag am Halogenatom ab; dadurch wird dessen Bindung an das zentrale Kohlenstoffatom gelockert, und das Kohlenstoffatom selbst ausgesprochen ungesättigt und daher stark chromophor:

$$R_3C{-}X + A \rightarrow \underset{\downarrow}{R_3C}{-}X{-}A.$$

Auf gleicher Grundlage ist auch die tieffarbige Natur der sauren Sulfate und sauren Nitrate der Triarylmethyle zu erklären. Daß die Perchlorate $R_3C(ClO_4)$ schon an sich ausgesprochen farbig sind[2]), deutet auf eine besonders lockere Bindung des ClO_4-Restes hin. Diese lockere Bindung wird dann einigermaßen verständlich, wenn wir uns daran erinnern, daß die Sauerstoffsalze nach Werner zu den Doppeloxyden gehören, also den Doppelhalogeniden und nicht den einfachen Halogeniden an die Seite zu stellen sind.

Die Farblosigkeit der Hantzsch-Meyer'schen Pyridinverbindung

$$(C_6H_5)_3CBr,\ Py$$

bedarf bei Annahme der Ammoniumsalzstruktur

$$(C_6H_5)_3C\,.\,Py\,.\,Br$$

keiner weiteren Erklärung.

Nah verwandt mit den Halogeniden der Triarylmethylreihe sind die von Straus[3]) und seinen Mitarbeitern dargestellten Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf die ungesättigten Ketone der Chalkon-, Dibenzalazeton- und Dizinnamylidenazetonreihe, denen zunächst sachgemäß Formeln wie:

$$C_6H_5\,.\,CCl_2\,.\,CH{=}CH\,.\,C_6H_5$$
$$C_6H_5\,.\,CH{=}CH\,.\,CCl_2\,.\,CH{=}CH\,.\,C_6H_5 \text{ usw.}$$

zuerteilt wurden. Auch diese an sich farblosen Halogenide geben mit Metall- und Metalloidhalogeniden, mit Schwefeldioxyd und Säuren tieffarbige Molekülverbindungen; auch von ihnen leiten sich — durch Ersatz eines Halogenatoms — tieffarbige Salze mit Sauerstoffsäuren ab.

Durch mühsame Untersuchungen stellte Straus[4]) später fest, daß

---

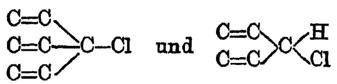
[1]) Siehe hierzu auch Lifschitz u. Lourié, Z. wiss Phot. **16**, 269 [1917]; C. **1917**, II, 357. [2]) Wahrscheinlich sind auch die noch nicht isolierten normalen Sulfate und Nitrate an sich farbig. [3]) Straus u. Ecker, B. **39**, 2977 [1906]; Straus u. Ackermann, B. **42**, 1804 [1909]; Straus u. Hüssy, B. **42**, 2168 [1909]; Straus, A. **370**, 315 [1909]; mit Lutz u. Hussy, **374**, 40 [1910]. [4]) Straus, A. **393**, 235 [1912].

die Einwirkung von PCl_5 auf ungesättigte Ketone nicht so einfach verläuft wie a priori anzunehmen war. Die beiden Chloratome der obigen Dichloride befinden sich nicht an einem und demselben, sondern an verschiedenen Kohlenstoffatomen; wir haben die merkwürdigen Reaktionsgleichungen:

$$C_6H_5 . CO . CH{=}CH . C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5 . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_5 + POCl_3$$
$$C_6H_5 . CH{=}CH . CO\ CH{=}CH . C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5 . CH{=}CH . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_5 + POCl_3 \text{ usw.}$$

Additionsfähig und leicht austauschbar ist in den Dichloriden jedesmal nur ein Chloratom, und zwar das der CHCl-Gruppe; das Chloratom an der Aethylenlücke ist relativ fest gebunden und zeigt keine Anlagerungsreaktionen.

Berücksichtigen wir jetzt, daß der Phenylrest als ein System schwach ausgeprägter Aethylenlücken aufgefaßt werden kann, so läßt sich aus den Straus'schen Untersuchungen und den Arbeiten über Triarylmethylsalze wohl der Schluß ziehen, daß immer solche Halogenide salzartigen Charakter haben und Halochromieerscheinungen zeigen, die den allgemeinen Formeln



entsprechen.

Einige der Straus'schen Verbindungen seien hier zusammengestellt:

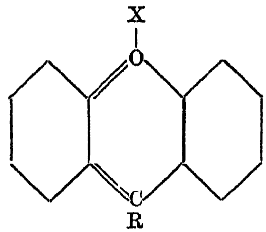
$C_6H_5\ CH{=}CH . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_5$, $SnCl_4$ violett
$C_6H_5\ CH{=}CH\ CCl{=}CH\ CHCl . C_6H_5$, $4\,HgCl_2$ violettbraun
$H_3CO . C_6H_4\ CH{=}CH . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_4 . OCH_3$, PCl_5, C_6H_6 grün
$H_3CO . C_6H_4 . CH{=}CH . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_4 . OCH_3$, HCl grun
$H_3CO . C_6H_4 . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_4 . OCH_3$, PCl_5 grungelb
$H_3CO\ C_6H_4 . CCl{=}CH . CHCl . C_6H_4 . OCH_3$, HCl blau
$C_6H_5 . CH{=}CH . CCl{=}CH . CH(SO_4H)\ C_6H_5$, H_2SO_4 violett

Neuerdings (1918) hat Straus[1]) das chemische Verhalten der Chloride vom Typus $\frac{R}{R}{>}C{<}\frac{OCH_3}{Cl}$ näher untersucht und gefunden, daß diese Verbindungen, die selbst noch nicht in reinem Zustand dargestellt werden konnten, farbige Additionsprodukte geben, sich also den Triarylmethylhalogeniden R_3CX an die Seite stellen. Da diese neuen Chloride aber auch Analogien zu den Säureverbindungen der Ketone $R_2C{=}O \cdots HX$ zeigen, so scheinen sie einen Uebergang zwischen den Triarylmethylhalogeniden und den halochromen Verbindungen der Ketone zu bilden.

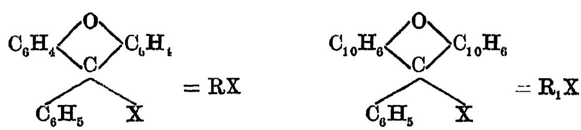
Den Triphenylmethylsalzen schließen sich weiterhin als zyklisch gebaute Verbindungen die Xanthyliumsalze an. Während Werner[2]),

[1]) Straus u Blankenhorn, A. 415, 232 [1918].
[2]) Werner, B. 34, 3300 [1901].

der Entdecker der Xanthyliumsalze, diese Verbindungen als Oxoniumsalze

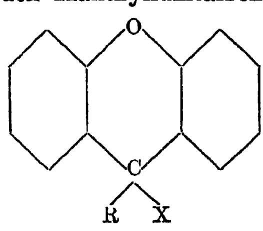


formulierte, wies Baeyer[1]) auf ihre Analogie zu den Triarylmethylsalzen hin, und betrachtete sie dementsprechend als Karboniumsalze. Zur gleichen Ansicht kamen später, auf Grund eingehender Untersuchungen, Gomberg und Cone[2]). Sie stellten fest, daß die Halogenide der Xanthyliumreihe ebenso farblos sind wie die Halogenide der Triarylmethyle und erst durch Anlagerung von Säuren und Salzen in farbige Verbindungen übergehen, daß ferner die Sauerstoffsalze der Reihe (Sulfate, Perchlorate), wiederum in Analogie mit entsprechenden Verbindungen der Triarylmethyle, ohne Ausnahme farbig sind. Zwei Salzreihen seien hier angeführt:



RCl farblos	RCl, $HgCl_2$ hellgelb	RCl. $FeCl_3$ braunrot	R . ClO_4 gelb	R . SO_4H orangefarben
R_1Cl farblos	R_1Cl. HCl dunkelrot	R_1Cl, $ZnCl_2$ rot	R_1 . ClO_4 dunkelrot	R_1 . SO_4H, $^1/_2H_2SO_4$. rot

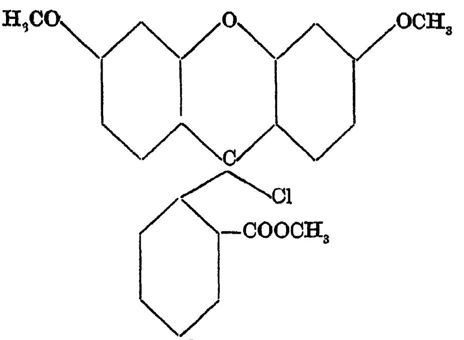
Danach käme also den Xanthyliumsalzen die Karboniumsalzformel



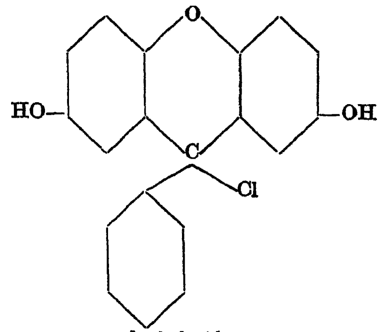
zu (Gomberg und Cone formulieren die farbigen Verbindungen der Reihe als chinoide Karboniumsalze). Daß aber damit die Konstitutionsfrage der Xanthyliumsalze noch nicht definitiv gelöst ist, zeigt vor allem die Tatsache, daß einige Verbindungen der Reihe schon in Form ihrer einfachen Halogenide farbig sind, also möglicherweise doch orthochinoide Oxoniumsalze darstellen:

[1]) Baeyer, B. 38, 569 [1905].

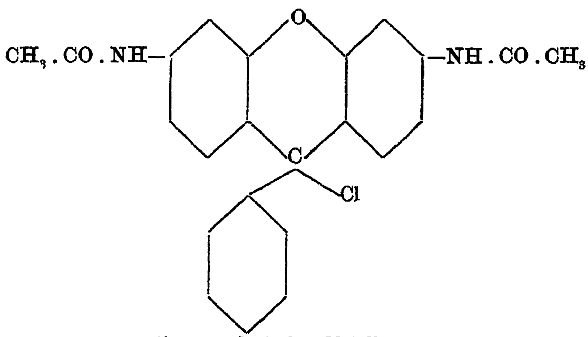
[2]) Gomberg u. Cone, A. 370, 142 [1909].



zitronengelb[1]), blau schimmernd



dunkelrot[1])

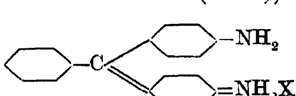


rotbraun, bläulicher Metallglanz[1])

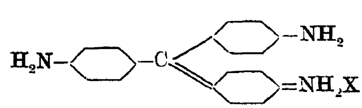
Vielleicht wechselt die Konstitution der Xanthyliumsalze von Fall zu Fall, indem durch die Substituenten bald die Karboniumsalz- bald die Oxoniumsalzstruktur stabilisiert wird[2]); möglich ist aber auch, daß dem ionogenen negativen Rest in diesen und ähnlichen Farbstoffsalzen überhaupt keine konstitutionell eindeutig bestimmte Art der Bindung zukommt (siehe auch S. 147).

Die Existenz farbiger Triarylmethylsalze berührt auch aufs engste die Frage nach der Konstitution der basischen Triphenylmethanfarbstoffe.

Die meisten Forscher neigen wohl heute der Ansicht zu, daß die basischen Triphenylmethanfarbstoffe, entsprechend der Ansicht von Emil und Otto Fischer (1878), chinoid konstituiert sind:



Dobners Violett



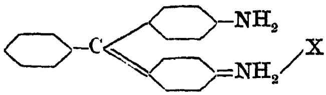
Parafuchsin

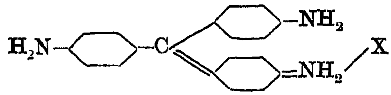
Die chinoiden Formeln der Farbstoffe erklären in der Tat alle Eigenschaften der Farbstoffe, auch ihre charakteristischen Absorptionsspektren,

---

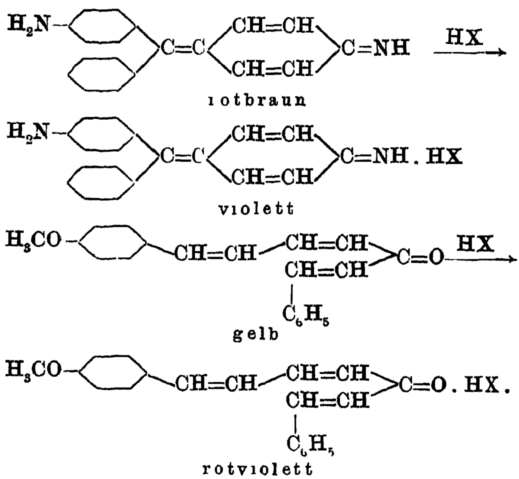
[1]) Kehrmann, A. 372, 287 [1910]. [2]) Ausgeschlossen ist natürlich nicht, daß in bestimmten Fällen auch Karboniumhalogenide farbig sind.

aufs beste, zumal dann, wenn man sie nach dem Vorgang von Hantzsch [1]) im Sinne der Koordinationslehre folgendermaßen modifiziert:



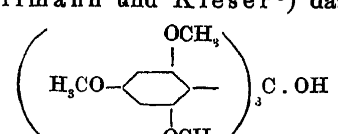


Besonders schön kommen durch die chinoiden Formeln die Beziehungen der Triphenylmethanfarbstoffe zu den halochromen Verbindungen der Ketone zum Ausdruck [2]). Die starke Farbvertiefung bei der Bildung von Farbstoffen aus Fuchsoniminen und Säuren entspricht ganz der Farbvertiefung ungesättigter methoxylierter Ketone bei der Addition von Säuren und Salzen:



Nun zeigen aber die Triphenylmethanfarbstoffe auch gewisse Beziehungen zu den Triarylmethylsalzen. Zwar stehen die einfachsten Triarylmethylsalze den Farbstoffsalzen in bezug auf die Stärke der zugrundeliegenden Basen und die Intensität und Art der Lichtabsorption noch sehr fern; es gelingt aber, den Charakter der Triarylmethylsalze durch Einführung bestimmter Substituenten wesentlich dem der Farbstoffe zu nähern.

So ist nach Kauffmann und Kieser [3]) das Karbinol



[1]) Hantzsch, B. 52, 515 [1919].

[2]) Pfeiffer, A. 412, 289 [1917].

[3]) Kauffmann u. Kieser, B. 45, 2333 [1912].

schon in verdünnten Säuren mit tief karmoisinroter Farbe löslich und steht trotz des Mangels an Aminogruppen dem Fuchsin sehr nahe.

Sollte sich bei eingehender spektrochemischer Untersuchung [1]) in der Tat eine enge Verwandtschaft zwischen den Triarylmethylsalzen und den basischen Triphenylmethanfarbstoffen herausstellen, so würde von neuem die alte Rosenstiehl'sche Farbstoffformel $\left(H_2N-\langle\ \rangle-\right)_3C.X$, die schon längst als überwunden galt, in Konkurrenz mit der chinoiden Auffassung treten. Berücksichtigt man, daß auch in den anderen Farbstoffgruppen ähnliche Schwierigkeiten auftauchen, daß es, trotz aller aufgewandten Mühe, immer noch nicht sicher ist, ob die Thiazinfarbstoffe Imonium- oder Thioniumsalze, ob die Oxazinfarbstoffe Imonium- oder Oxoniumsalze sind, usw., so gewinnt es immer mehr den Anschein, daß unsere übliche Konstitutionsauffassung salzartiger Verbindungen zu unvollkommen ist, um ein einwandfreies Bild von der Lagerung ionogen gebundener Reste in Farbstoffmolekülen zu geben [2]).

8. Additionsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen.

(Affinitätsabsättigung am Stickstoff.)

Es sollen in diesem Kapitel zunächst einige Molekülverbindungen tertiärer Amine und quaternärer Hydrazine besprochen werden, die sich durch intensive Farben auszeichnen. Dann folgen kurze Angaben über die Salze der Azokorper, bei denen uns ebenfalls die Farbenerscheinungen interessieren. Die Molekülverbindungen der Nitrile und Isonitrile [3]) bilden den Schluß unserer Betrachtungen. Eine systematische Behandlung sämtlicher Salz- und Säureverbindungen der Amine, also der Metallaminsalze und der alkylierten Ammoniumsalze, liegt außerhalb des Rahmens unseres Buches.

a) Verbindungen tertiärer Amine und quaternärer Hydrazine.

Wieland und seinen Mitarbeitern [4]) verdanken wir die interessante Beobachtung, daß sich die tertiaren aromatischen Amine leicht in charakteristische Molekülverbindungen überführen lassen. Während nun die Verbindungen des Triphenylamins $N(C_6H_5)_3$ noch farblos sind, zeichnen

---

[1]) Ueber den Vergleich der Absorptionsspektren der Triarylmethylsalze und der basischen Triphenylmethanfarbstoffe siehe Baker, Soc 91, 1490 [1907]; J. 1905/08, 1380; Hantzsch, Z. El. 18, 480 [1912] [2]) Ueber eine sehr beachtenswerte Theorie der Farbstoffsalze siehe Fierz u. Koechlin, Helv. chim. Acta 1, 210 [1919], C. 1919, I, 371; W. Dilthey, B. 53, 261 [1920]. [3]) Die Molekülverbindungen der Isonitrile gehören streng genommen in das Kapitel II, 10. [4]) H. Wieland, B 40, 4260 [1907]; B. 41, 3478 [1908]; mit Ernst Wecker, B. 43, 699, 712 [1910]; mit Hans Lecher, B. 45, 2600 [1912].

sich die Additionsprodukte des Tri-p-tolylamins $N(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$ und Trianisylamins $N(C_6H_4 \cdot OCH_3)_3$ durch intensive Farben aus. So bildet die Phosphorpentachloridverbindung $N(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$, $n\,PCl_5$ große dunkelblaue Nadeln, die mit Alkalien das Amin zurückgeben; die entsprechende Antimonpentachloridverbindung $N(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$, $SbCl_5$ ist ebenfalls dunkelblau gefärbt. Das dunkelblaue Perbromid $N(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$, Br_3 gibt bei der Selbstzersetzung (mit Chloroform) dreifach bromiertes Tri-p-tolylamin neben der äquivalenten Menge Tri-p-tolylamin und Bromwasserstoff. Ganz analog verhält sich das Trianisylaminperbromid $N(C_6H_4 \cdot OCH_3)_3$, Br_3.

Daß sich in diesen Reaktionen die sekundären Amine den tertiären ganz an die Seite stellen, zeigt das Dianisylamin $HN(C_6H_4 . OCH_3)_2$ Behandelt man dieses Amin in ätherischer Lösung mit Brom, so entsteht ein blaugrünes Dibromid, welches mit Chloroform sofort in Dibromdianisylamin übergeht; dieses Amin gibt seinerseits ein grünes beständigeres Dibromid, das bei der Zersetzung unter anderem Tetrabromdianisylamin liefert. Die Wieland'schen Perbromide sind also die ersten Reaktionsstufen bei der Bromierung aromatischer Amine.

Recht interessant sind auch die farbigen Wieland'schen Molekülverbindungen der Tetraarylhydrazine $R_2N{-}NR_2$. Die Tetraarylhydrazine selbst sind farblos, geben aber in gewissen Fällen farbige Benzollösungen, in denen ein Gleichgewicht folgender Art anzunehmen ist, das ganz dem Triphenylmethylgleichgewicht entspricht:

$$R_2\overset{III}{N}{-}\overset{III}{N}R_2 \rightleftarrows 2\,R_2\overset{II}{N}.$$

Ein Beispiel für diese leicht dissoziierenden Hydrazine bildet das im festen Zustand farblose Tetraanisylhydrazin

$$(H_3C\,O . C_6H_4)_2N{-}N(C_6H_4\,O\,CH_3)_2,$$

dessen Benzollösung hellgrün gefärbt ist.

Die Molekülverbindungen der Tetraarylhydrazine, von denen hier einige angeführt seien, entstehen durch direkte Anlagerung von Säuren und Salzen:

$(CH_3 . C_6H_4)_2N{-}N(C_6H_4 . CH_3)_2$, PCl_5
blauviolett

$(CH_3 . C_6H_4)_2N{-}N(C_6H_4\,CH_3)_2$, Br_3
schwarzviolett

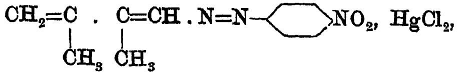
$(CH_3\,C_6H_4)_2N{-}N(C_6H_4 . CH_3)_2$, $SbCl_5$
grüner Oberflächenglanz

Im allgemeinen läßt sich aus ihnen das unveränderte Hydrazin nicht wieder zurückgewinnen; es entstehen Zersetzungsprodukte. Nur das Perjodid gestattet die Regenerierung des arylierten Hydrazins.

Ein definitives Urteil über die Konstitution der Molekülverbindungen der tertiären Amine und quaternären Hydrazine, sowie über das Zustandekommen der tiefen Farben zu fällen, ist noch nicht möglich.

b) Verbindungen der Azokörper.

K. H. Meyer [1]) beschreibt eine Verbindung



über deren Konstitution sich jedoch nichts Bestimmtes aussagen läßt.

Während also Metallsalzverbindungen der Azokörper bisher kaum bekannt sind, liegen zahlreiche Beobachtungen über Vereinigungen der Azokörper und ihrer Derivate mit Säuren vor. Diese zeigen recht interessante Farbenerscheinungen, deren Deutung aber noch heiß umstritten ist. Es handelt sich auch hier, wie in so vielen ähnlichen Fällen, um die Frage, ob man zur Erklärung der beobachteten Farbvertiefungen chinoide Umlagerungen annehmen soll oder nicht.

Wir beginnen mit der Besprechung der Salze des Azobenzols selbst:

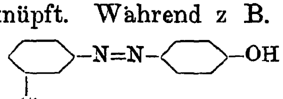
$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$, HF, orangegelb [2]) $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$, $HClO_4$, gelb [4])
$C_6H_5 . N{=}N$ C_6H_5, 2 HCl, orangegelb [3]) $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$, HNO_3, rot (?) [5]);

sie bilden sich aus dem orangegelben Azobenzol ohne erhebliche Aenderung der Farbe. Ihre Konstitutionsformeln werden wir folgendermaßen schreiben:

$$\underset{HX}{C_6H_5N{=}N . C_6H_5}, \quad \underset{HX\ \ HX}{C_6H_5N{=\!=}N . C_6H_5} \quad \text{oder} \quad \underset{H_2X_2}{C_6H_5N{=}N\ C_6H_5},$$

da ja außer den Azostickstoffatomen keine Zentren für die Anlagerung der Säuremoleküle vorhanden sind.

Bei den Azophenolen ist von Hewitt [6]) die interessante Beobachtung gemacht worden, daß gewisse Halogenderivate des p-Oxyazobenzols die Fähigkeit haben ½ Mol. H_2O anzulagern. Mit dieser Wasseraddition ist eine erhebliche Aenderung der Farbe, eine Farbvertiefung oder aber auch eine Farberhöhung, verknüpft. Während z. B. das m-Chlorazophenol

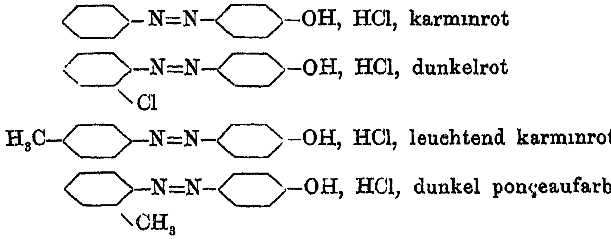


gelb gefärbt ist, besitzt das zugehörige Hemihydrat eine violette Farbe. Beim Erwärmen mit Wasser auf 80° geht das Hemihydrat wieder in das gelbe wasserfreie Produkt über. Die Konstitution dieser Hydrate ist noch nicht völlig aufgeklärt. Hantzsch und Robertson [7]) sind der Ansicht, daß der Einfluß des Wassers ein indirekter ist, indem es bald eine rote, bald eine gelbe Form der Azophenole stabilisiert.

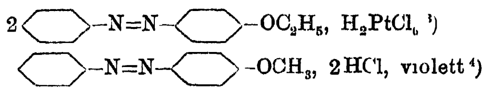
---

[1]) K. H. Meyer, B. 52, 1474 [1919]. [2]) Weinland u. Reischle, B. 41, 3673 [1908]. [3]) Korczynski, B. 41, 4380 [1908]. [4]) K. A. Hofmann, Metzler u. Hobold, B. 43, 1083 [1910]. [5]) Reddelien, J. pr. [2] 91, 213 [1915]. [6]) Hewitt, B. 28, 799 [1895]. [7]) Hantzsch u. Robertson, B. 43, 106 [1910].

Einen stark bathochromen Einfluß übt die Anlagerung von Säure an Azophenole aus. Hewitt und Pope[1]) beschreiben unter anderem die Salze[2]):



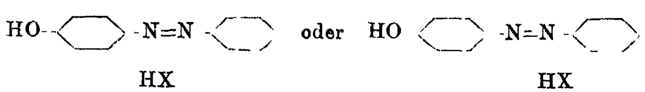
denen sich noch einige Verbindungen der Azophenoläther anschließen, z. B.:



Zur Erklärung der tiefen Farbe der Salze der Azophenole und Azophenoläther stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Entweder ist die Farbvertiefung auf eine chinoide Umlagerung zurückzuführen, oder aber auf eine Halochromieerscheinung. Nach der ersten Annahme würden wir dem Hydrochlorid des p-Azophenols die Formel:



zuerteilen, wobei wir die Frage nach der Bindung des Säuremoleküls offen lassen können. Nach der zweiten Annahme, die mir die einfachere zu sein scheint, würde sich das Säuremolekül an eines der beiden Azostickstoffatome anlagern:



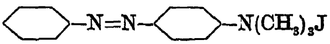
Die Salze der Azophenole wären dann als Oxyderivate der Salze der Azokohlenwasserstoffe zu betrachten, dem Hydroxyl käme eine stark bathochrome Wirkung zu.

Die neuere Untersuchung der Salze der Aminoazobenzole setzt mit einer Arbeit von Joh. Thiele[5]) ein (1903), der fand, daß das salzsaure Salz des p-Aminoazobenzols in zwei isomeren Formen auftritt, der längst bekannten violetten und einer hellroten, die man beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Aminoazobenzol mit ätherischem Chlorwasserstoff erhält

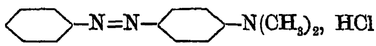
---

[1]) Hewitt u. Pope, B. 30, 1624 [1897]. [2]) Ein violettes Hydrobromid des p-Oxyazobenzols siehe bei Hantzsch, B. 42, 2134 [1909]. [3]) Hewitt u. Pope, l. c. [4]) Korczynski, B. 41, 4380 [1908]. [5]) Joh. Thiele, B. 36, 3965 [1903].

Vorländer[1]) wies dann 1906 darauf hin, daß das quaternäre Ammoniumsalz



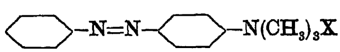
nur gelborange gefärbt ist, während das salzsaure Salz des Dimethyl-p-aminoazobenzols



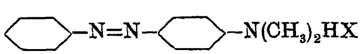
eine intensiv rote Farbe besitzt. Vorländer zieht mit Recht den Schluß, daß die beiden Salze unmöglich analog konstituiert sein können.

Eine besonders eingehende Untersuchung der Aminoazobenzolsalze verdanken wir Hantzsch[2]) (1909) und Kehrmann[3]) (1915, 1917); beide Forscher kommen zu ganz verschiedenartigen Schlußfolgerungen.

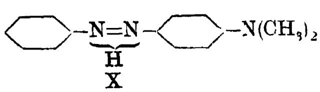
Nach Hantzsch müssen wir bei den Aminoazobenzolsalzen ganz allgemein eine gelbe und eine violette Salzreihe unterscheiden. Die gelben Salze faßt er, in Analogie zu den gelb gefärbten, konstitutionell festgelegten quaternären Ammoniumsalzen



als azoide Verbindungen der Formel



auf. Die violetten Salze sind nach ihm chinoid konstituiert. Die Formel



hält er für ausgeschlossen, da die Salze des Azobenzols selbst, wie wir oben sahen, nicht violett, sondern gelb gefärbt sind und in Lösung ganz andere Absorptionsspektren wie die violetten Salze zeigen.

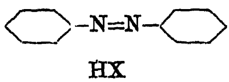
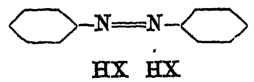
Kehrmann geht bei seiner Untersuchung nicht von Isomerieerscheinungen aus wie Hantzsch. Er vergleicht eingehend die Absorptionsspektren der Lösungen der Aminoazokörper in Säuren wechselnder Konzentration miteinander und kommt im Gegensatz zu Hantzsch zu dem Resultat, daß bisher kein Grund vorliegt, bei den umstrittenen Verbindungen chinoide Umlagerungen anzunehmen. Doch will er die Entscheidung darüber, ob seine oder die Hantzsch'schen Ansichten der Wahrheit näher kommen, der Zukunft überlassen.

Kehrmann zeigt zunächst — an Hand der Untersuchung von Lösungen in konzentrierter und in rauchender Schwefelsäure —, daß

---

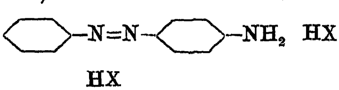
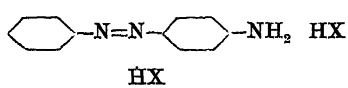
[1]) Vorländer, Logothetis u. Perold, A. **345**, 303 [1906]. [2]) Hantzsch, B **42**, 2129 [1909]. [3]) Kehrmann, B. **48**, 1933 [1915]; Kehrmann u. Hempel, B **50**, 856 [1917]

Azobenzol selbst zwei Reihen von Salzen gibt. Rein gelbe Salze mit 1 Aequivalent Säure und rote mit 2 Aequivalenten Säure:

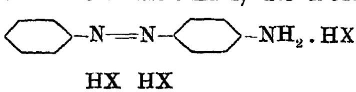



Das einsäurige Salz des p-Aminoazobenzols ist, im Gegensatz zu dem gelben einsäurigen Salz des Azobenzols, bläulichrot gefärbt, gemäß der starken Verschiebung eines Absorptionsbandes aus dem Violetten ins Grüne. Zwei Ursachen können nach Kehrmann für diese Farbvertiefung in Betracht kommen. Erstens ist es möglich, daß ebenso wie beim Azobenzol auch beim p-Aminoazobenzol die Anlagerung der Säure nur am Azo-Stickstoff erfolgt; dann ist die starke Farbvertiefung eine Folge der auxochromen Wirkung der Aminogruppe, wie wir sie häufig bei halochromen Verbindungen haben. Denkbar ist aber auch zweitens, daß die bläulichroten Salze unter chinoider Umlagerung entstehen. Eine solche Annahme ist nach ihm einstweilen unnötig. Ganz ausgeschlossen ist aber eine einfache Addition der Säure an die Aminogruppe; denn Anlagerungen am Auxochrom wirken farberhöhend und nicht farbvertiefend.

Für die zweisäurigen, rein gelben Salze des p-Aminoazobenzols, welche spektroskopisch den gelben Azobenzolsalzen mit 1 Mol. HX entsprechen, ist nach Kehrmann die Formel

 oder 

anzunehmen, und für die dreisäurigen roten Salze, die nahen Verwandten der roten Azobenzolsalze mit 2 Mol. HX, die Formel



Die Salzbildung des Aminoazobenzols spielt sich also so ab, daß sich das erste Säureäquivalent an einen Azo-Stickstoff addiert; das zweite Säureäquivalent sättigt die Aminogruppe ab, und das dritte bindet sich an den zweiten Azo-Stickstoff.

Ganz ähnlich ist das Verhalten von p-Dimethylaminoazobenzol, pp'-Diaminoazobenzol und pp'-Tetramethyldiaminoazobenzol gegen Säuren. In allen diesen Fällen ist die Annahme chinoider Umlagerungen nach Kehrmann bisher nicht nötig.

c) Verbindungen der Nitrile und Isonitrile.

Nitrile wie Isonitrile leiten sich von der Blausäure ab, der man mit gleichem Rechte die Nitrilformel HC≡N, wie auch die Karbylaminformel C=NH zuerteilen kann. Sehen wir von den Doppelcyaniden

ab, die wir hier nicht besprechen wollen, so ist die Zahl der Molekülverbindungen der Blausäure nicht sehr groß; nur folgende sind bisher beschrieben worden:

$2\,CuCl,\ HCN,\ 2\,H_2O$ [1])	$BF_3,\ HCN$ [4])
$FeCl_3,\ 2\,HCN$ [2])	$SnCl_4,\ 2\,HCN$ [2])
$AlCl_3,\ HCN$ [3])	$TiCl_4,\ 2\,HCN$ [5])
$AlCl_3,\ 2\,HCN$ [3])	$SbCl_5,\ 3\,HCN$ [2]).

Ob in ihnen die Blausäuremoleküle durch ihre Stickstoff- oder aber ihre Kohlenstoffatome an das Metallatom gebunden sind, wissen wir noch nicht.

Etwas besser sind wir über die Metallsalzverbindungen der **Nitrile** orientiert; wir wollen ihnen die allgemeine Formel $XMe(\cdot\cdot N{\equiv}C{-}R)_n$ zuerteilen, nach der die Affinitätsabsättigung am Stickstoffatom erfolgt.

Die Nitrilverbindungen der Halogenide vierwertiger Metalle:

$SnCl_4,\ 2\,CH_3CN$ [6])	$TiCl_4,\ 2\,CH_3CN$ [6])	
$SnCl_4,\ 2\,C_2H_5CN$ [7])	$TiCl_4,\ 2\,C_2H_5CN$ [7])	$PtCl_4,\ 2\,C_6H_5CN$ [9])
$SnCl_4,\ 2\,C_6H_5CN$ [8])	$TiCl_4,\ 2\,C_6H_5CN$ [8])	

entsprechen der Formel $MeX_4,\ 2\,A$; sie sind also als reine Anlagerungsverbindungen $X_4Me(\cdot\cdot A)_2$ mit koordinativ sechswertigen Zentralatomen aufzufasssen. Ihnen stellen sich die Antimonpentachloridverbindungen

$SbCl_5,\ CH_3CN$[6]) $= Cl_5\overset{6}{Sb}\ \cdot\cdot N{\equiv}C.CH_3$ und $SbCl_5,\ C_2H_5CN$[7]) $= Cl_5\overset{6}{Sb}\ \cdot\cdot N{\equiv}C.C_2H_5$

an die Seite. Die Koordinationszahl 6 finden wir auch in der Magnesiumjodidverbindung [10])

$$MgJ_2,\ 6\,CH_3CN = [\overset{6}{Mg}(\cdot\cdot NC\ CH_3)_6]J_2$$

wieder, nur daß hier, entsprechend der Zusammensetzung zahlreicher Komplexsalze des Magnesiums mit Alkoholen, Säuren und Estern, eine typische Einlagerungsverbindung vorliegt.

Außer diesen Nitrilverbindungen seien noch die folgenden erwähnt [11]):

$CuCl,\ CH_3.CN$ [1])		$PtCl_2,\ 2\,C_6H_5CN$ [13])
$CuCl,\ 2\,C_6H_5CH_2.CN$ [1])	$2\,CuCl,\ \begin{matrix} CH_2.CN \\ \vert \\ CH_2.CN \end{matrix}$ [1])	$PtBr_2,\ 2\,C_6H_5CN$ [13])
$2\,Hg(CN)_2,\ CH_3.CN$ [12])		

Ihnen wollen wir einige interessante Verbindungen anschließen, die als organische Komponente Cyan, Cyanchlorid, Cyanjodid, Cyanamid und Cyanursäuremethyl- und -äthylester enthalten:

---

[1]) Rabaut, Bl [3] **19**, 786 [1898]; C. **1898**, II, 859 [2]) L Klein, A **74**, 85 [1850] [3]) Perrier, C r **120**, 1423 [1895]; C **1895**, II, 295 [4]) Patein, R. **24**, 734 [1891] [5]) Friedr. Wohler, A. **73**, 226 [1850] [6]) Henke, A. **106**, 280 [1858]. [7]) Henke, ebenda; siehe auch Baeyer u. Villiger, B **34**, 3612 [1901]. [8]) Beilst III, Bd II, 1212. [9]) Ramberg, B. **40**, 2586 [1907]. [10]) Menschutkin, C. **1906**, II, 1720, Z a. Ch **61**, 110 [1909]. [11]) Weitere Verbindungen dieser Art siehe Beilst. IV, Bd. II, 185, 246, 616 [12]) O. Hesse, A. **110**, 202 [1859]. [13]) Ramberg, B. **40**, 2578 [1907]; K A Hofmann u Bugge, B. **40**, 1772 [1907].

$2CuCl, (CN)_2$ [6])	$BCl_3, (CN)Cl$ [1])	$HgCl_2, (CN)NH_2, 3H_2O$ [4])
	$TiCl_4, (CN)Cl$ [2])	$HgCl_2, (CH_3O\ CN)_2$ [5])
	$KJ, 4(CN)J, H_2O$ [3])	$HgCl_2, (C_2H_5O . CN)_3$ [5])
	$CsJ, 2CNJ$ [3])	

Sie sind noch nicht genauer untersucht worden.

Recht stabile Komplexsalze leiten sich von den Isonitrilen = Karbylaminen ab. Indem wir ihnen die allgemeine Konstitutionsformel $XMe(\cdot\ C{=}N{-}R)_n$ geben, nehmen wir an, daß die Nebenvalenzbindung vom Kohlenstoffatom des Karbylamins ausgeht, dessen stark ungesättigte Natur ja einwandfrei feststeht.

Die Karbylaminplatosalze entsprechen meist der empirischen Formel PtX_2, 2 RNC; sie treten in zwei isomeren Formen auf, einer farblosen monomolekularen, verwandt den Verbindungen $X_2Pt(\ldots NH_3)_2$ und $X_2Pt(\ \cdot SR_2)_2$ und einer tieffarbigen bimolekularen:

$$[Pt(RNC)_4][PtX_4],$$

die dem grünen Magnus'schen Salz

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$$

und den tieffarbigen Sulfidverbindungen

$$[Pt(SR_2)_4][PtCl_4]$$

an die Seite zu stellen ist. Die farbige dimolekulare Form ist im allgemeinen die labile, sie geht beim Erhitzen in die farblose monomolekulare über.

Den experimentellen Beweis für diese Theorie der isomeren Karbylaminplatosalze, von denen hier die wichtigsten angeführt seien:

$[Pt(CH_3NC)_2Cl_2]$	farblos	$[Pt(CH_3NC)_4][PtCl_4]$	rot
$[Pt(C_6H_5NC)_2Cl_2]$	farblos	$[Pt(C_6H_5NC)_4][PtCl_4]$	violett
$[Pt(C_6H_5NC)_2Br_2]$	farblos	$[Pt(C_6H_5NC)_4][PtBr_4]$	braunviolett
$[Pt(C_4H_9NC)_2Cl_2]$	gelb	$[Pt(C_4H_9NC)_4][PtCl_4]$	hochrot

verdanken wir Tschugaeff und Teearu [7]). Nehmen wir als Beispiel ihrer Beweisführung die isomeren Methylkarbylaminplatosalze:

$$(Cl_2Pt, 2CH_3NC)_n.$$

In dem fleischroten Salz, dem direkten Einwirkungsprodukt von Methylkarbylamin auf Kaliumchloroplatoat, sind nach Tschugaeff und Teearu zwei komplexe Radikale enthalten, das positive $[Pt(CN\ CH_3)_4]$ und das negative $[PtCl_4]$; beide lassen sich in Form charakteristischer Salze isolieren. Natriumpikrat bewirkt in der konzentrierten wäßrigen Lösung des roten Salzes eine reichliche Ausscheidung des kristallinischen Pikrats $[Pt(CN \cdot CH_3)_4][O\ C_6H_2(NO_2)_3]_2$:

---

1) Martius, A. **109**, 79 [1859] 2) Friedr Wöhler, A. **73**, 220 [1850]. 3) Beilst. IV, Bd. III, 42. 4) Drechsel, J pr [2] **11**, 318 [1875]. 5) Ponomarew, B. **18**, 3265 [1885]; A. W. Hofmann, B. **19**, 2093 [1886]. 6) Rabaut, Bl. [3] **19**, 786 [1898]; C. **1898**, II, 859. 7) Tschugaeff u. Teearu, B. **47**, 568 [1914]; **47**, 2643 [1914]; siehe auch K. A. Hofmann u. Bugge, B. **40**, 1772 [1907]; Ramberg, B. **40**, 2578 [1907].

$$[Pt(CN.CH_3)_4][PtCl_4] + 2NaO.C_6H_2(NO_2)_3 = [Pt(CN\ CH_3)_4][O.C_6H_2(NO_2)_3]_2 + [PtCl_4]Na_2.$$

Gibt man zur wäßrigen Lösung des komplexen Salzes Tetramminplatochlorid, so entsteht sofort, in theoretisch berechneter Menge, das grüne Magnus'sche Salz: $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$:

$$[Pt(CN\ CH_3)_4][PtCl_4] + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt(CN.CH_3)_4]Cl_2 + [Pt(NH_3)_4][PtCl_4].$$

Damit ist die Konstitution des roten Salzes überzeugend festgelegt. Wird dieses Salz auf höhere Temperatur erwärmt, so wandelt es sich in eine farblose isomere Form um, die bei 232° schmilzt. Hier liegt jedenfalls ein monomolekulares Produkt der Formel $Cl_2Pt(\cdots CN\ CH_3)_2$ vor, denn diese Verbindung gibt weder mit Tetramminplatochlorid noch mit Pikrinsäure eine doppelte Umsatzreaktion. Beim Behandeln mit Karbylamin und Wasser geht sie glatt in das Tetrakarbylaminplatochlorid $[Pt(CN \cdot CH_3)_4]Cl_2$ über:

$$[Pt(CN.CH_3)_2Cl_2] + 2CN.CH_3 = [Pt(CN.CH_3)_4]Cl_2$$

Ein besonders interessantes Verhalten zeigt das hochrote Salz

$$[Pt(CN.C_4H_9)_4][PtCl_4].$$

Wird es mit überschüssigem Nitril und Wasser geschüttelt, und wird die entstandene Lösung dann erwärmt, so entsteht eine gelbe kristallinische Verbindung, die chlorfrei ist und die Formel

$$Pt(CN)_2,\ 2C_4H_9NC$$

besitzt; ihre Bildungsweise ist offenbar folgende:

$$[Pt(CN\ C_4H_9)_4][PtCl_4] + 4CN\ C_4H_9 = 2[Pt(CN\ C_4H_9)_4]Cl_2,$$
$$[Pt(CN.C_4H_9)_4]Cl_2 + 2H_2O = Pt(CN)_2,\ 2CN\ C_4H_9 + 2C_4H_9.OH + 2HCl$$

Dieses Platocyanid-Additionsprodukt läßt sich auch direkt aus Cyanplatin $Pt(CN)_2$ und Tertiarbutylkarbylamin darstellen; hierbei entsteht gleichzeitig ein rot gefarbtes isomeres Salz, welches sich durch Erhitzen in die gelbe Form umwandelt.

Tschugaeff und Teearu begründen die Ansicht, daß die beiden Modifikationen des Salzes $Pt(CN)_2$, $2CN \cdot C_4H_9$ in derselben Beziehung zueinander stehen, wie die farblose und farbige Form der oben erwähnten Chloride und Bromide. Vor allem ist ihre Bemerkung von Wichtigkeit, daß die gelbe Form den elektrischen Strom in wäßriger Lösung nicht leitet, also ein typischer Nichtelektrolyt ist.

Von den übrigen bisher bekannten Metallsalzverbindungen der Karbylamine seien hier nur die empirischen Formeln mitgeteilt:

$AgCN,\ C_2H_5.NC$ [1]	$CoCl_2,\ 2C_2H_5\ NC$ [2]	$OFe_2Cl_4,\ 4C_2H_5NC$ [2]
$2AgCN,\ C_6H_5.NC$ [3]	$FeCl_3,\ 2C_2H_5.NC$ [2]	$OFe_2Cl_4,\ 5C_2H_5NC$ [2].
$CuCN,\ 2C_2H_5.NC$ [3]	$FeCl_3,\ 3C_6H_5\ NC$ [2]	

[1]) E. Meyer, J 1856, 523. [2]) K. A Hofmann u. Bugge, B. 40, 3759 [1907]. [3]) K. A Hofmann u Bugge, B. 40, 1772 [1907].

9. Additionsprodukte phosphor-, arsen- und borhaltiger Verbindungen.

(Affinitätsabsättigung am Phosphor, Arsen und Bor.)

a) Additionsprodukte phosphorhaltiger Verbindungen.

Diese Verbindungsklasse ist noch recht wenig ausgebaut. Wir kennen bisher nur einige Verbindungen des Triäthylphosphins $(C_2H_5)_3P$, des Triäthylphosphinoxyds $(C_2H_5)_3P{=}O$ und der Phosphorigsäureester $(RO)_3P$. Bei den Additionsprodukten des Triäthylphosphins und der Phosphorigsäureester handelt es sich unzweifelhaft um Affinitätsabsättigungen am Phosphor; bei den Verbindungen des Triäthylphosphinoxyds ist aber, entsprechend dem Verhalten der Trialkylaminoxyde, eine Affinitätsabsättigung am Sauerstoff wahrscheinlicher.

Nur kurz erwähnt seien hier die Verbindungen mit Kupferchlorür, Goldchlorür, Palladiumchlorür, Zinkjodid und Kupfersulfat:

$CuCl(Br, J), (C_2H_5O)_3P$ [1]
$CuCl(Br, J), (CH_3O)_3P$ [1]
$AuCl, 2(C_2H_5)_3P$ [2] $AuCl, (CH_3O)_3P$ [3] $CuSO_4, 3(C_2H_5)_3PO$ [4]
$PdCl_2, 2(C_2H_5)_3P$ [2] $AuCl, (C_2H_5O)_3P$ [3] $ZnJ_2, 2(C_2H_5)_3PO)$ [5]
$AuCl, (C_2H_5O)_3P, 2NH_3$ [3].

Mehr Interesse bieten die Verbindungen der Platinreihe. Die Triäthylphosphinplatosalze lassen sich auf die beiden Formeln:

$$PtX_2, 2(C_2H_5)_3P = X_2Pt(\cdots P(C_2H_5)_3)_2 \quad \text{und} \quad PtX_2, 4(C_2H_5)_3P = [Pt(\cdots P(C_2H_5)_3)_4]X_2$$

zurückführen. Sie entsprechen in ihrer Konstitution ganz den Ammoniakverbindungen

$$X_2Pt(\cdots NH_3)_2 \quad \text{und} \quad [Pt(\cdots NH_3)_4]X_2$$

und den Dialkylsulfidverbindungen

$$X_2Pt(\cdots SR_2)_2 \quad \text{und} \quad [Pt(\cdots SR_2)_4]X_2$$

Die Salze $PtX_2, 4(C_2H_5)_3P$ gehören also zu den typischen Einlagerungsverbindungen; sie enthalten das zweiwertige positive Radikal $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]^{II}$, von dem sich z. B. folgende Salze ableiten:

$$[\overset{4}{Pt}(\cdots P(C_2H_5)_3)_4]Cl_2\text{ [2]} \quad [\overset{4}{Pt}(\cdots P(C_2H_5)_3)_4](AuCl_4)_2\text{ [2]} \quad [\overset{4}{Pt}(\cdots P(C_2H_5)_3)_4](PtCl_6)\text{ [2]}.$$

Das Additionsprodukt $PtCl_2, 2(C_2H_5)_3P$ [2] sollte als reine Anlagerungsverbindung, entsprechend dem Verhalten der Verbindungen

$$X_2Pt(\cdots NH_3)_2 \quad \text{und} \quad X_2Pt(\cdots SR_2)_2,$$

bei Annahme planer Konfiguration, in einer Cis- und einer Transform auftreten:

---

[1]) Arbusoff, B. 38, 1172 [1905], C. 1906, II, 749 ff. [2]) Beilst. III, Bd I, 1500. [3]) Lindet, A ch. [6] 11, 185, 190 [1887]. [4]) Pebal, A. 120, 194 [1861]. [5]) A. W. Hofmann, A. Spl. 1, 11 [1861].



Cisform Transform.

Das ist auch in der Tat der Fall. Wir kennen eine in Aether lösliche gelbe α-Form und eine weiße β-Form, die sich in Aether nicht löst. Die β-Form ist die stabilere, sie entsteht aus der α-Form beim Erhitzen mit Alkohol auf 100°. Ueber die Verteilung der Konfigurationsformeln auf die beiden Verbindungen ist mit Sicherheit nichts bekannt.

Läßt man auf die β-Form Ammoniak einwirken, so entsteht das Salz

$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2(NH_3)_2]Cl_2$ [1]);

es vermittelt den Uebergang vom Tetramminplatochlorid $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ zum Tetra-triäthylphosphin-platochlorid $[Pt(P(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$. Eine zu diesem Salze isomere Verbindung [1]) wurde durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf $[PtCl_2(NH_3)_2]$ bei Ausschluß von Wasser erhalten; sie gibt mit K_2PtCl_4 das hellrote Chloroplatoat

$[Pt(P(C_2H_5)_3)_2(NH_3)_2][PtCl_4]$,

welches aus dem erstgenannten Salz nicht entsteht. Derartige Isomerieerscheinungen sind bei den reinen Metallammoniaksalzen der Platinreihe mehrfach beobachtet worden; sie treten bei den Verbindungen der allgemeinen Formel $[PtA_2B_2]X_2$ auf und sind sterischer Natur:



Cisform Transform

Außer dem Triäthylphosphin addieren die Platosalze auch leicht Phosphorigsaureester; so kennen wir die Verbindungen

$PtCl_2, 2P(OCH_3)_3$ [2]) und $PtCl_2, 2P(OC_2H_5)_3$ [2]),

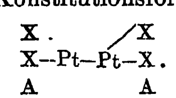
die dem allgemeinen Typus $[PtA_2X_2]$ angehören; sie nehmen leicht 2 Moleküle Ammoniak [2]) auf unter Ionisation der beiden negativen Reste:

$$[Cl_2Pt(P(OCH_3)_3)_2] + 2NH_3 \rightarrow [(H_3N)_2Pt(P(OCH_3)_3)_2]Cl_2 \text{ usw.}$$

Noch nicht ganz aufgeklärt ist die Konstitution der Phosphorigsäureesterverbindungen [2])

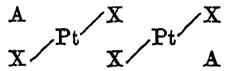
$PtCl_2, P(OCH_3)_3$ $PtCl_2, P(OC_3H_7)_3$
$PtCl_2, P(OC_2H_5)_3$ $PtCl_2, P(OC_5H_{11})_3$;

sie enthalten auf 1 Mol. Platosalz nur 1 Mol Phosphorigsäureester, gehören also dem recht seltenen Typus PtX_2, 1A an. Rosenheim und Löwenstamm [3]) haben gezeigt, daß diese Verbindungen bimolekular sind; sie erteilen ihnen die Konstitutionsformel



[1]) Klason u. Wanselin, J. pr. [2] 67, 41 [1903]. [2]) Beilst. IV, Bd. I, 285, 331. [3]) Rosenheim u. Löwenstamm, Z. a. Ch. 37, 394 [1903].

die wohl durch folgende Formel zu ersetzen ist [1]):



Die stark ungesättigte Natur dieser Verbindungen äußert sich in der leichten Aufnahme der verschiedenartigsten Moleküle; so addiert $PtCl_2$, $P(OC_2H_5)_3$, 2 Mol. NH_3, 1 Mol. CO, 1 Mol. PCl_3, ½ Mol. C_2H_4.

b) Additionsprodukte arsenhaltiger Verbindungen.

Bis vor kurzem besaßen die Additionsprodukte organischer Arsenverbindungen nur wenig Interesse. Es waren einige Molekülverbindungen des Triäthylarsins [2]):

$[PtCl_2(As(C_2H_5)_3)_2]$ $[Pt(As(C_2H_5)_3)_4]Cl_2$ $[PdCl_2(As(C_2H_5)_3)_2]$,

des Kakodyloxyds [3]):

$PtX_2, As_2(CH_3)_4O, H_2O$ ($X = Cl, Br, J, NO_3$),
$PtSO_4, As_2(CH_3)_4O$ $2\,HgCl_2, As_2(CH_3)_4O$,

des Kakodylchlorids [3]):

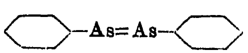
$CuCl, As(CH_3)_2Cl$ $PtCl_4, 2\,As(CH_3)_2Cl$

und der Triarylarsine [4])

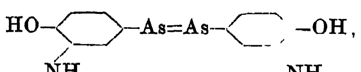
$HgCl_2, As(C_6H_4 . CH_3(p\text{-}))_3$ usw.

bekannt.

Neuerdings haben nun Ehrlich und Karrer [5]) gezeigt, daß das Arsenobenzol



und seine Derivate, vor allem auch das therapeutisch so wichtige Diaminodioxyarsenobenzol



dessen salzsaures Salz das bekannte Salvarsan darstellt, mit Metallsalzen komplexe Verbindungen geben, die durch intensive Farben und große Stabilität ausgezeichnet sind. Als Metallsalze kommen die Verbindungen des Cu, Ag, Au, Hg, Cd, Pt, Ir, Ru und Os in Betracht.

Für das Diaminodioxyarsenobenzol konnten Ehrlich und Karrer feststellen, daß im Maximum von 1 Mol der Arsenverbindung 2 Mol. Goldchlorid und 2 Mol. Kupferchlorid aufgenommen werden. Leider neigen die Additionsprodukte wenig zur Kristallisation; jedoch ließen sie

---

[1]) Eine Metall-Metall-Bindung ist nach unseren heutigen Anschauungen recht unwahrscheinlich. [2]) Cahours u. Gal, Z. **1870**, 662; J. **1870**, 812. [3]) Beilst. III, Bd. I, 1511. [4]) Michaelis, A **321**, 202 [1902]. [5]) Ehrlich u. Karrer, B. **48**, 1634 [1915]; siehe auch Karrer, B. **52**, 2319 [1919].

sich, bedingt durch ihre ausgesprochene Komplexnatur, leicht in Lösung nachweisen. Auch konnten einige von ihnen, so die orangegelben Kupferverbindungen

$$\left.\begin{matrix}H_2N\\HO\end{matrix}\right\}C_6H_3\ As{=}As\,.\,C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\right.,\quad 1\,CuCl_2 \text{ und } 2\,CuCl_2$$

in fester pulveriger Form isoliert werden.

In Betreff der Konstitution ihrer Komplexverbindungen nehmen Ehrlich und Karrer an, daß die Metallsalzmoleküle nebenvalenzartig an die Arsenatome gebunden sind, entsprechend der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix}R\,.\,As & \cdot MeX\\ \| & \\ R\,.\,As & \cdot MeX\end{matrix}.$$

Ein weiterer Ausbau dieses Gebiets ist von großem Interesse.

c) Additionsprodukte borhaltiger Verbindungen.

Metallsalzverbindungen der Boralkyle sind noch nicht bekannt, doch lassen sich an die Boralkyle Ammoniak [1]) und Kaliumhydroxyd [1]) anlagern.

Den Ammoniakaten des Trimethylbors und Triäthylbors kommen die Formeln

$$(CH_3)_3\overset{4}{B}\ NH_3 \quad \text{und} \quad (C_2H_5)_3\overset{4}{B}\cdot\cdot NH_3$$

zu; sie sind den Pyridinverbindungen der Alkylzinnhalogenide, z. B. der Verbindung

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3 & & Py\\ & \overset{6}{Sn} & \\ Cl & & Py\end{matrix}$$

an die Seite zu stellen

Trimethylbor gibt mit Kaliumhydroxyd die interessante Verbindung

$$(CH_3)_3B\cdot\cdot OHK,$$

die man, entsprechend der Formel

$$[(CH_3)_3\overset{4}{B}(OH)]K,$$

als Kaliumsalz einer Trimethylohydroxoborsaure auffassen kann. Durch diese Formulierung kommt sie in Parallele zu den von Copaux [2]) und Cambi [3]) untersuchten Vereinigungen der Borsäureester mit Natriumalkoholaten:

$$B(OR)_3,\ RONa = [\overset{4}{B}(OR)_4]Na,$$

wie auch zu den Bordoppelfluoriden

$$BF_3,\ FMe = [\overset{4}{B}F_4]Me.$$

In all diesen Molekülverbindungen besitzt Bor die Koordinationszahl 4.

---

[1]) E. Frankland, A. 124, 129 [1862]; Stock u. Zeidler, B. 54, 531 [1921].

[2]) Copaux, C. r 127, 721 [1898]; C. 1898, II, 1244.

[3]) Cambi, C. 1914, I, 1412

10. Additionsprodukte der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

(Affinitätsabsättigung am Kohlenstoff.)

Obgleich die Zahl gut untersuchter Metallsalzverbindungen der Kohlenwasserstoffe noch nicht allzugroß ist, kommt ihnen doch eine erhebliche theoretische Bedeutung zu. Bei der Ableitung der Koordinationstheorie ist schon auf diese Verbindungen hingewiesen worden. Es wurde gezeigt, daß wir ihre Zusammensetzung und Eigenschaften nur dann theoretisch verstehen können, wenn wir die übliche Auffassung der Koordinationslehre, daß die Nebenvalenzen wie die Hauptvalenzen von bestimmten Einzelatomen ausgehen, dahin erweitern, daß in bestimmten Fällen auch Atomkomplexe einheitliche Affinitätsfelder bilden können, die dann von anderen Affinitätsfeldern, seien es solche, die von Einzelatomen oder solche, die von Atomkomplexen ausstrahlen, abgesättigt werden.

Bei den Metallsalzverbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bildet wohl die Gesamtheit der ungesättigten Kohlenstoffatome das einheitliche Affinitätsfeld, welches von dem Metallatom der Salzkomponente abgesättigt wird. Hierbei ist es gleichgültig, ob der betreffende Kohlenwasserstoff der aliphatischen oder aromatischen Reihe angehört; aromatische Ring-Kohlenstoffatome stellen sich ganz den Aethylen-Kohlenstoffatomen offener Verbindungen an die Seite. Gesättigte Kohlenwasserstoffe zeigen, wie zu erwarten war, kein Additionsvermögen für Salze.

Molekülverbindungen der Kohlenwasserstoffe mit Säuren kennen wir mit Sicherheit noch nicht. Vielleicht beruhen die intensiven Farbenreaktionen der Fulvene und des Carotins $C_{40}H_{56}$ mit Schwefelsäure auf der Bildung farbiger Kohlenwasserstoffsulfate [1])

a) Metallsalzverbindungen der Aethylene und des Kohlenoxyds.

Von den Aethylenkohlenwasserstoffen ist am eingehendsten das Aethylen selbst auf seine Additionsfähigkeit hin untersucht worden. Besonders gut charakterisiert sind seine Verbindungen mit Platinsalzen, in denen der Kohlenwasserstoff im allgemeinen koordinativ einwertig auftritt, sich also ganz dem Ammoniak an die Seite stellt.

---

[1]) Siehe z. B. die Angaben in den Arbeiten von Joh Thiele und seinen Mitarbeitern: A. **415**, 257 ff. [1918], von Interesse sind in dieser Beziehung auch die Arbeiten von Kauffmann u. Beißwenger, B. **36**, 561 [1903] und Kauffmann u. Kieser, B. **45**, 2333 [1912], in denen Lösungsfarben methoxylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe in konz. H_2SO_4 angegeben sind; über Farbenreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit $SbCl_5$ siehe Hilpert u. Wolf, B. **46**, 2215 [1913].

Dem Dichlorodiamminplatin (I) entspricht vollständig das Dichloroamminäthylenplatin (II):

$$\mathrm{I}\quad {Cl \atop Cl}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{NH_3 \atop NH_3} \qquad\qquad \mathrm{II}\quad {Cl \atop Cl}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{NH_3 \atop C_2H_4}\ ^{1)}$$

dem Trichloroamminplatoat (III) das Trichloroäthylenplatoat (IVa resp. IVb):

$$\mathrm{III}\quad {Cl \atop Cl}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{ClK \atop NH_3} \qquad \mathrm{IVa}\quad {Cl \atop Cl}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{ClK \atop C_2H_4},\ H_2O\ ^{1)} \qquad \mathrm{IVb}\quad {Cl \atop Cl}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{ClNH_4 \atop C_2H_4},\ H_2O\ ^{1)}$$

und dem Tribromoamminplatoat (V) das Tribromoäthylenplatoat (VI):

$$\mathrm{V}\quad {Br \atop Br}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{BrK \atop NH_3} \qquad\qquad \mathrm{VI}\quad {Br \atop Br}\!>\!\overset{4}{Pt}\,{BrK \atop C_2H_4},\ H_2O\ ^{2)}.$$

Eine besondere Stellung nimmt die Aethylenverbindung $PtCl_2$, C_2H_4 [1]) ein; sie erinnert in ihrer Zusammensetzung an die Verbindungen

$$(PtCl_2,\ PCl_3)_2 \quad \text{und} \quad (PtCl_2.\ P(OR)_3)_2;$$

vielleicht ist auch ihre Formel zu verdoppeln und folgendermaßen zu schreiben:

$$\begin{array}{ccccc} H_4C_2\cdot & & /Cl & & /Cl \\ & \overset{4}{Pt} & & \overset{4}{Pt} & \\ Cl/ & & Cl/ & & C_2H_4 \end{array}.$$

Die Verbindung addiert leicht Ammoniak und Alkalisalze und geht so in die ersterwähnten Komplexverbindungen über.

Dem Chloroplatoat $[PtCl_3(C_2H_4)]NH_4$ gleicht die **Iridium**verbindung $[JrCl_3(C_2H_4)]NH_4$ [3]); dagegen gehört das Iridiumsalz $[JrCl_4(C_2H_4)_2](NH_4)_2$ [3]) einem Typus an, der in der Platinreihe fehlt.

Während in diesen Platin- und Palladiumsalzen die Aethylenmoleküle recht fest gebunden sind, haben wir in der Manchot'schen Verbindung [4]) des Kupferchlorürs $CuCl$, C_2H_4, nH_2O eine leicht zersetzliche Substanz vor uns, die manche Analogien zu der Aethylenverbindung des Hämoglobins aufweist.

Die in der Literatur beschriebenen äthylenhaltigen Eisensalze

$$FeCl_2,\ C_2H_4,\ 2H_2O \quad \text{und} \quad FeBr_2,\ C_2H_4,\ 2H_2O$$

existieren nach Manchot und Haas [5]) nicht, dagegen müssen nach Manchot [6]) die bekannten Quecksilberverbindungen des Aethylens als Molekülverbindungen der Formel

$$C_2H_4,\ Hg{<}{OH \atop X} = [C_2H_4\,.\,Hg\,.\,OH]X$$

aufgefaßt werden.

---

[1]) W. C. Zeise, P. 21, 497, 542 [1831]; **40**, 234 [1837], Birnbaum, A. **145**, 69 [1868]; S. M. Jörgensen, Z. a. Ch. **24**, 153 [1900]. [2]) Chojnacki, Z. **1870**, 421; J **1870**, 510 [3]) Sadtler, Bl [2] **17**, 54 [1872]; C. **1872**, 156; Beilst. III, Bd I, 113. [4]) Manchot u. Brandt, A. **370**, 286 [1910]. [5]) W. Manchot u. J. Haas, B. **45**, 3052 [1912]. [6]) Manchot, A. **420**, 170 [1920]; B. **53**, 984 [1920]; **54**, 571 [1921].

Von Additionsprodukten homologer Aethylene habe ich in der Literatur nur die Verbindungen [1])

$$[PtCl_3(C_3H_6)]K,\ H_2O\ ^{2)} \qquad (CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_3,\ 2\,ZnCl_2\ ^{1)}$$

$$[PtCl_3(C_5H_{10})]K,\ H_2O\ ^{2)} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2,\quad 2\,ZnCl_2\ ^{3)}$$

auffinden können. Ob in den Zinkchloridverbindungen die Kohlenwasserstoffmoleküle, entsprechend dem Konstitutionsschema

$$\begin{matrix} R_2C\cdot & ZnCl_2 \\ \| & \\ R_2C & ZnCl_2 \end{matrix}$$

koordinativ zweiwertig wirken, oder ob die beiden Zinkchloridmoleküle doppelsalzartig aneinander gelagert sind und so in bimolekularer Form die Kohlenwasserstoffmoleküle binden:

$$R_4C_2\ \ Zn_2Cl_4,$$

ist vorläufig nicht zu entscheiden [4]).

Biilmann [5]) hat die interessante Allylalkoholverbindung

$$PtCl_2,\ ClK,\ CH_2{=}CH{-}CH_2OH$$

beschrieben; sie ist offenbar dem Komplexsalz

$$PtCl_2,\ ClK,\ CH_2{=}CH_2$$

ganz an die Seite zu stellen, also konstitutionell

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!\overset{4}{Pt}\begin{matrix} ClK \\ C_2H_3\,.\,CH_2OH \end{matrix}$$

zu schreiben.

Erwähnt sei dann noch das Villard'sche [6]), regulär kristallisierende Aethylenhydrat $C_2H_4,\ 6\,H_2O$, dem das Azetylenhydrat $C_2H_2,\ 6\,H_2O$ [6]) entspricht. Wahrscheinlich wirken hier die ganzen Kohlenwasserstoffmoleküle als Koordinationszentren und binden so in Oktaederecken die $6\,H_2O$-Moleküle.

Dem Aethylen gleicht in seinen Additionsreaktionen ganz das Kohlenoxyd; sein Bindungsvermögen für Metallsalze muß ebenfalls auf freie Affinitätsbeträge am Kohlenstoffatom zurückgeführt werden.

Sehr schön geht die Parallele zwischen Aethylen- und Kohlenoxydverbindungen [7]) aus der folgenden Zusammenstellung von Komplexsalzen des Platins hervor:

---

1) Siehe auch Denigès, C. r. **126**, 1043, 1045, 1146 [1898], C **1898**, I, 1166. 2) Birnbaum, A. **145**, 72, 75 [1868]. 3) Kondakow, R. **25**, 864 [1892]; R. **26**, 1012 [1893]; Beilst IV, Bd. I, 211. 4) Ueber Aluminiumchloridverbindungen von Aethylenkörpern (Aethylen, γ-Butylen, β-Isoamylen, Phenyläthylen, Oelsäure, Fumarsäure, Allylalkohol) sowie die Eisenchloridverbindung $FeCl_3$, C_5H_{10}, CH_3OH vgl. Gangloff u Henderson, Am Soc. **39**, 1420 [1917]; C **1918**, I, 10 5) Biilmann, B **33**, 2196 [1900]. Ueber ähnliche Verbindungen siehe noch Biilmann u. Andersen, B. **36**, 1565 [1903], Biilmann u Hoff, Rec **36**, 306 [1917]; C **1917**, I, 562 6) Villard, A ch. [7] **11**, 360, 367 [1897]; C. **1897**, II, 241, 242; Bl. [3] **13**, 998 [1895]; C. **1895**, II, 156. 7) Beilst. III, Bd. I, 544, 545; Schützenberger, J. **1870**, 381; Mylius u. Foerster, B. **24**, 2426 [1891]; Pullinger, B **24**, 2291 [1891]

Aethylenverbindungen	Kohlenoxydverbindungen[1]):	
$PtCl_2, C_2H_4$	$PtCl_2, CO$	PtJ_2, CO
	$PtBr_2, CO$	PtS, CO
$PtCl_2. ClK, C_2H_4$	$PtCl_2, ClR, CO$	$PtBr_2, BrR, CO$
	$Pt(SCN)_2, SCNK, CO$	PtJ_2, JR, CO
$PtCl_2, NH_3, C_2H_4$	$PtCl_2, P(OC_2H_5)_3, CO.$	

Analoga der kohlenoxydreicheren Verbindungen:

$PtCl_2, 2CO$ $\quad$ $PtCl_2, 2CO, 2NH_3$ $\quad$ $2PtCl_2, 3CO$

sind unter den Aethylenaten noch nicht bekannt.

Theoretisch besonders wichtig ist die von Manchot[2]) dargestellte und eingehend untersuchte Kupferchlorürverbindung

$$CuCl, CO, 2H_2O,$$

sie verliert im festen Zustand leicht Kohlenoxyd und steht in wäßriger Lösung im Dissoziationsgleichgewicht mit den Komponenten. Ihre Eigenschaften lassen sie nach Manchot als nahen Verwandten der dissoziablen Aethylenverbindung $CuCl, C_2H_4, nH_2O$, vor allem aber des Kohlenoxydhämoglobins erscheinen, einer typischen Molekülverbindung, in der Kohlenoxyd an Eisen gebunden ist.

Auf die Metallsalzverbindungen der Azetylene soll hier nicht näher eingegangen werden. Ob die beschriebenen Additionsprodukte, z. B.

$AlCl_3, 2C_2H_2, 2H_2O$[3]) $\quad$ $AsCl_3, 2C_2H_2$[4]) $\quad$ $2CuCl, C_2H_2$[5]) $\quad$ $6CuCl, C_2H_2$[5])

wirklich echte Molekulverbindungen sind, oder aber den Merkarbiden an die Seite gestellt werden müssen, ist ganz ungewiß Auch die Azetylenverbindungen der Karbide sind ihrer Natur nach unsicher; vielleicht liegen hier saure Karbide vor:

$$C_2Li_2, C_2H_2 = 2C_2LiH \text{ usw}$$ [6])

b) Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Um die Darstellung von Metallsalzverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe hat sich besonders B. Menschutkin[7]) verdient gemacht Es gelang ihm durch Bestimmung von Erstarrungsdiagrammen die Zusammensetzung zahlreicher Verbindungen dieser Art einwandfrei festzustellen, dann aber auch zu zeigen, daß einige ältere Angaben der Literatur irrtumlich sind.

Nach Menschutkin[8]) existieren keine Verbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit $MgBr_2$, MgJ_2, $AlCl_3$ und $AlBr_3$; die von Gustavson[9]) beschriebenen flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen

[1]) R = subst Ammoniumradikal. [2]) Manchot u Friend, A **359**, 100 [1908]. [3]) Henderson u Gangloff, C **1917**, I, 561 [4]) Dafert, M. **40**, 313 [1920]. [5]) Beilst IV, Bd I, 240 [6]) Beilst. IV, Bd I, 238 [7]) Menschutkin, C. **1910**, I, 164—169; **1910**, II, 378—382; **1911**, II, 751; **1912**, I, 408—410, 807, **1912**, II, 1438—1439, **1913**, I, 805 [8]) Menschutkin, C **1910**, I, 167. [9]) Gustavson, B **11**, 1841, 2151 [1878]; B. **17**, 163 [1884]; J. pr [2] **68**, 209 [1903]; **72**, 57 [1905]; C. r. **140**, 940 [1905]; C. **1905**, I, 1379.

der Aluminiumhalogenide, die sog. „Aluminiumhalogenidfermente", sind keine chemischen Individuen. Dagegen lassen sich Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid leicht an aromatische Nitrokörper anlagern:

$1\,C_6H_5 . NO_2,\ AlCl_3$	$1\,C_6H_5\ NO_2,\ AlBr_3$	$1\,C_6H_4(CH_3)NO_2,\ AlCl_3$
$2\,C_6H_5 . NO_2,\ AlCl_3$	$1\,C_6H_4Br(NO_2),\ AlBr_3$ (o-, m-, p-)	$2\,C_6H_4(CH_3)NO_2,\ AlCl_3$ (o- und m-) usw

Es bleibt aber ungewiß, ob die AlX_3-Moleküle von den ungesättigten Kohlenstoffatomen oder den Nitrogruppen der organischen Komponente gebunden werden

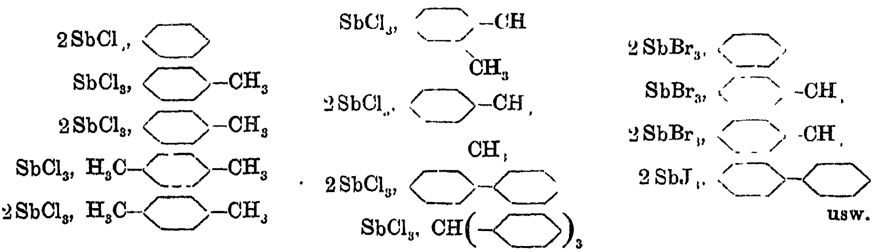
Auch Kablukow und Ssachanow[1]) haben sich vergeblich bemüht, Aluminiumbromid an Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin und Diphenylmethan, sowie an ihre Halogenderivate zu addieren. Sie konnten aber zahlreiche $AlBr_3$-Verbindungen aromatischer Nitrokörper, Amine, Nitrile, Säureester usw. isolieren; einige von diesen seien hier angeführt:

$AlBr_3,\ C_6H_5NH_2$	$AlBr_3,\ C_6H_5NH . CH_3$	$AlBr_3,\ C_6H_5CN$
$2\,AlBr_3,\ 3\,C_6H_5NH_2$	$AlBr_3,\ C_6H_5N(CH_3)_2$	$2\,AlBr_3,\ 3\,C_6H_5CN$
$AlBr_3,\ 2\,C_6H_5NH_2$	$AlBr_3,\ C_6H_5NO_2$	$AlBr_3,\ 2\,C_6H_5CN$
$AlBr_3,\ 4\,C_6H_5NH_2$	$AlBr_3,\ 2\,C_5H_5N$	$AlBr_3,\ C_6H_5 . COOCH_3$

Ueber ihre Konstitution läßt sich, wie bei den Menschutkin'schen Verbindungen, nichts Positives aussagen.

Ob die von Lavaux[2]) beschriebenen Aluminiumchloridverbindungen von Anthrazenkohlenwasserstoffen, die ziemlich beständig sein sollen, wirklich existieren, bedarf nach den Erfahrungen von Menschutkin, Kablukow und Ssachanow noch der näheren Prüfung.

Im Gegensatz zu den Aluminiumsalzen besitzen nach Menschutkin Antimontrichlorid und Antimontribromid ausgesprochene Affinität zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von den zahlreichen Antimonsalzverbindungen, die bereits bekannt sind, seien hier folgende angeführt:



Wie aus dieser Uebersicht hervorgeht, sind die Additionsprodukte alle recht einfach zusammengesetzt. Auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs kommen entweder 1 oder 2 Mol. Antimonsalz, ganz unabhängig davon, wie viele ungesättigte Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoff enthält.

---

[1]) Kablukow u. Ssachanow, C. **1910**, I, 912. [2]) Lavaux, C. **1910**, II, 1386.

Die Konstitution der Verbindungen mit dem Molekularverhältnis 1 : 1 fasse ich so auf, daß die Nebenvalenzaffinität des Antimonatoms durch das einheitliche Affinitätsfeld der ungesättigten Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffs abgesättigt wird:

$$X_3\overset{4}{Sb}\quad C_nH_m\,,$$

so daß Antimon in diesen Substanzen die Koordinationszahl 4 besitzt. Bei den Verbindungen $2\,SbX_3$, C_nH_m wollen wir annehmen, daß das Antimonsalz in bimolekularer Form den Kohlenwasserstoff bindet:

$$\begin{matrix} X & & X & \\ |^{4} & & |^{4} & \\ X-Sb & & X-Sb & C_nH_m\,, \\ | & & | & \\ X & & X & \end{matrix}$$

entsprechend der Existenz der Antimondoppelsalze

$$\begin{matrix} X & & X & \\ |^{4} & & |^{4} & \\ X-Sb & & X-Sb & XMe. \\ | & & | & \\ X & & X & \end{matrix}$$

Vergleichende Versuche Menschutkins über das Verhalten von $SbCl_3$ und $SbBr_3$ gegen halogenisierte Kohlenwasserstoffe führten zu dem Resultat, daß sich die monohalogenisierten Benzole zwar noch mit Antimonchlorid, aber nicht mehr mit Antimonbromid vereinigen, und daß die dihalogenisierten Kohlenwasserstoffe weder mit Antimonchlorid noch mit Antimonbromid Verbindungen eingehen. Die Affinität der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird also durch Einführung von Halogenatomen, die Affinität der anorganischen Komponente beim Ersatz von Chlor durch Brom geschwächt. Das letztere Resultat steht in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, die bei den Molekulverbindungen der Zinnhalogenide gemacht worden ist [1]; die stabilsten Verbindungen leiten sich vom Zinntetrachlorid ab, Zinntetrabromid hat weit geringeres Anlagerungsvermögen.

Daß sich nach Menschutkin Zyklohexan nicht mit $SbCl_3$ und $SbBr_3$ verbindet, ist in Anbetracht des gesättigten Charakters dieses Kohlenwasserstoffs leicht verständlich. Merkwürdig aber ist die Tatsache, daß auch das ausgesprochen ungesättigte Zyklohexen kein Antimonsalz addiert.

Von Hofmann und Küspert [2] ist eine recht interessante Kohlenwasserstoffverbindung des Nickelcyanids von der Formel $NiCy_2$, C_6H_6, NH_3 aufgefunden worden. Dieser Verbindung wird in Analogie mit dem Doppelcyanid

$$NiCy_2,\ 2\,CyK = \begin{matrix} Cy \searrow \\ Cy \nearrow \end{matrix}\overset{4}{Ni}\begin{matrix} CyK \\ CyK \end{matrix}$$

[1]) Siehe S. 169. [2]) K. A. Hofmann u. Küspert, Z. a. Ch. 15, 206 [1897].

die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\Big\rangle Ni \begin{matrix} NH_3 \\ C_6H_6 \end{matrix}$$

zuerteilt (siehe hierzu S. 17). Ganz entsprechend sind die Verbindungen mit Anilin, Phenol und Furfuran [1]) zusammengesetzt:

$NiCy_2, C_6H_5.NH_2, NH_3$ $NiCy_2, C_6H_5.OH, NH_3, H_2O$ $NiCy_2, C_4H_4O, NH_3$,

nur dem Thiophenkörper $3\,NiCy_2, C_4H_4S, 3\,NH_3$ kommt eine abweichende Formel zu.

11. Additionsprodukte organischer Zinnverbindungen.

(Affinitätsabsättigung am Zinn)

Durch die Darstellung und Untersuchung der Molekülverbindungen organischer Zinnhalogenide ließ sich die Koordinationszahl 6 für Zinn auf sichere experimentelle Basis stellen, und die Art der Abhängigkeit der Stärke der Nebenvalenzen des Zinns von der Natur der an Zinn gebundenen Atome und Radikale näher bestimmen; auch konnte mit Hilfe dieser Verbindungen die moderne Theorie der Doppelsalze ganz wesentlich gestützt werden. Eine eingehende Aufzählung der bisher dargestellten Verbindungen der Zinnhalogenide soll unterbleiben; dagegen soll gezeigt werden, wie die angegebenen theoretischen Ziele erreicht worden sind, so daß sich ohnehin Gelegenheit bietet, die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen kennen zu lernen.

a) Die Koordinationszahl des Zinns [2]).

Die Bestimmung der Koordinationszahl des Zinns wurde mit den Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide

SnX_4 $RSnX_3$ R_2SnX_2 R_3SnX

(X = Halogenatom, R = organisches Radikal)

durchgeführt. Die Methodik der Untersuchung, die wegen der Unbeständigkeit der Verbindungen gegen Wasser ganz wesentlich von der Arbeitsweise bei den Metallammoniaksalzen des Kobalts, Chroms und Platins abweicht, wird sich aus dem Folgenden ohne weiteres ergeben.

Wir beschränken unsere Betrachtungen zunächst auf die Zinnchloride und Zinnbromide; die Zinnjodide zeigen ganz spezielle Verhältnisse, die erst am Schluß erörtert werden sollen. Ueber die Darstellung der einzelnen Molekülverbindungen sei nur angegeben, daß sie durch direkte Vereinigung der Komponenten entstehen; die meisten von ihnen lassen sich aus überschüssigem Pyridin bei Abwesenheit von

[1]) K. A. Hofmann u. Arnoldi, B. **39**, 339 [1906]. [2]) Werner u. Pfeiffer, Z. a. Ch. **17**, 82 [1898]; Pfeiffer, Z. a. Ch. **71**, 97 [1911].

Luftfeuchtigkeit gut umkristallisieren und bilden dann farblose, glänzende Kristalle mit charakteristischem Schmelzpunkt. Nicht umkristallisierbar sind die drei Verbindungen

$SnCl_4$, Py_2 $SnBr_4$, Py_2 CH_3SnBr_3, Py_2;

sie stellen weiße amorphe Pulver dar, die mit Ausnahme von CH_3SnBr_3, Py_2 beim Erhitzen nicht schmelzen.

Ueber die Zusammensetzung der Pyridinverbindungen der Zinntetrahalogenide, der Monomethylzinntrihalogenide und der Dialkylzinndihalogenide, die sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind, orientiert die folgende Tabelle:

$SnCl_4$, Py_2 unschmelzbar	$SnBr_4$, Py_2 unschmelzbar	$(C_2H_5)_2SnCl_2$, Py_2 F. = 135°	$(C_2H_5)_2SnBr_2$, Py_2 F. = 140°
CH_3SnCl_3, Py_2 unschmelzbar	CH_3SnBr_3, Py_2 F. = ca. 203°	$(C_3H_7)_2SnCl_2$, Py_2 F = 114°	$(C_3H_7)_2SnBr_2$, Py_2 F. = 128°
$(CH_3)_2SnCl_2$, Py_2 F. = ca. 163°	$(CH_3)_2SnBr_2$, Py_2 F. = ca. 172°	$(C_4H_9)_2SnCl_2$, Py_2 F = 66°	$(C_4H_9)_2SnBr_2$, Py_2. F. = 78°

Wir entnehmen ihr, daß in allen Fällen 1 Mol. des Zinnhalogenids 2 Mol. Pyridin addiert, ganz unabhängig davon, ob das Halogenid 4, 3 oder 2 Halogenatome enthält

In der aromatischen Reihe konstatieren wir folgendes:

Diphenylzinnchlorid und Diphenylzinnbromid kristallisieren aus Pyridin in Form farbloser Additionsprodukte, denen die Formeln $(C_6H_5)_2SnCl_2$, Py_4 und $(C_6H_5)_2SnBr_2$, Py_4 zukommen. An freier Luft und im Exsikkator verwittern sie schnell; hierbei gehen sie unter Abgabe von 2 Mol. Pyridin in die beiden Verbindungen $(C_6H_5)_2SnCl_2$, Py_2 und $(C_6H_5)_2SnBr_2$, Py_2 uber, die nun ihrerseits vakuumstabil sind.

Aus den Losungen der Triphenylzinnhalogenide $(C_6H_5)_3SnCl$ und $(C_6H_5)_3SnBr$ in wenig Pyridin scheiden sich beim Verdunsten allmahlich schone farblose Kristalle ab, in denen die Additionsprodukte $(C_6H_5)_3SnCl$, Py_2 und $(C_6H_5)_3SnBr$, Py_2 vorliegen. Während aber alle bisher erwahnten Dipyridinverbindungen, auch die der Diphenylreihe, recht stabile Substanzen darstellen, sind die beiden Additionsprodukte der Monohalogenidreihe außerordentlich leicht zersetzlich; sie verlieren in wenigen Tagen ihren gesamten Pyridingehalt. Dieses Resultat ist umso bemerkenswerter, als Tetraphenylzinn sich überhaupt nicht mehr mit Pyridin verbindet, so daß die Stärke der Nebenvalenzen des Zinns von den Diphenylzinnhalogeniden zum Tetraphenylzinn abnimmt (siehe auch Abschnitt b).

Zusammenfassend sehen wir, daß die untersuchten Zinnmonohalogenide, -dihalogenide, -trihalogenide und -tetrahalogenide ausnahmslos Additionsprodukte mit 2 Mol. Pyridin geben, und daß sich nur von den Diphenylzinnhalogeniden außerdem noch Verbindungen mit mehr als 2 Pyridinmolekülen ableiten.

Da hiernach die Zahl der im Zinnhalogenid vorhandenen Halogenatome ohne Einfluß auf die Zahl addierter Pyridinmoleküle ist, so können diese nicht zwischen das Zinnatom und die Halogenatome eingelagert oder an letztere addiert sein; wir müssen vielmehr annehmen, daß reine Anlagerungsverbindungen (im Sinne der W e r n e r'schen Definition) vorliegen, daß also die Pyridinmoleküle in direkter koordinativer Bindung mit dem Zinnatom stehen und so die freien Koordinationsstellen desselben ausfüllen. Mithin werden wir den Additionsprodukten die folgenden Konstitutionsformeln zuschreiben [1]:

$X_4\overset{6}{Sn}\genfrac{}{}{0pt}{}{Py}{\cdot Py} = [\overset{6}{Sn}X_4Py_2]$ T e t r a z i d o d i p y r i d i n z i n n,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{X_3}\overset{6}{Sn}\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot Py}{Py} = [\overset{6}{Sn}(CH_3)X_3Py_2]$ M e t h y l o t r i a z i d o d i p y r i d i n z i n n,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{X_2}\overset{6}{Sn}\genfrac{}{}{0pt}{}{Py}{Py} = [\overset{6}{Sn}(CH_3)_2X_2Py_2]$ D i m e t h y l o d i a z i d o d i p y r i d i n z i n n,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2}{X_2}\overset{6}{Sn}\genfrac{}{}{0pt}{}{Py}{Py} = [\overset{6}{Sn}(C_6H_5)_2X_2Py_2]$ D i p h e n y l o d i a z i d o d i p y r i d i n z i n n,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_3}{X}\overset{6}{Sn}\genfrac{}{}{0pt}{}{Py}{Py} = [\overset{6}{Sn}(C_6H_5)_3XPy_2]$ T r i p h e n y l o a z i d o d i p y r i d i n z i n n

Aus diesen Formeln können wir ohne weiteres die Koordinationszahl des Zinns ablesen. Da in allen erwähnten Verbindungen mit dem zentralen Zinnatom 6 Atome resp. Atomgruppen in Verbindung stehen, sei es durch Haupt- oder durch Nebenvalenzen, so beträgt die Koordinationszahl des Zinns 6. Daß hiermit auch die Zusammensetzung der zahlreichen D o p p e l s a l z e des Zinns in bester Uebereinstimmung steht, werden wir weiter unten sehen.

Die Untersuchung der Pyridinverbindungen der Zinnj o d i d e ergab ganz unerwartete Resultate.

Die Dialkylzinnjodide $(CH_3)_2SnJ_2$ und $(C_2H_5)_2SnJ_2$ schließen sich allerdings noch ganz den Dialkylzinnchloriden und -bromiden an; sie geben Additionsprodukte mit 2 Mol. Pyridin, die weder neben Chlorkalzium noch neben Pyridin ihre Zusammensetzung wesentlich ändern, also wohl die Konstitutionsformeln $[(CH_3)_2\overset{6}{Sn}J_2Py_2]$ und $[(C_2H_5)_2\overset{6}{Sn}J_2Py_2]$ besitzen. Dagegen nehmen Monomethylzinnjodid und Zinntetrajodid den entsprechenden Chloriden und Bromiden gegenüber eine ausgesprochene Sonderstellung ein. Monomethylzinnjodid addiert in einer Pyridinatmosphäre mindestens 6 Mol. Pyridin, während Zinntetrajodid unter den gleichen Bedingungen 10 Mol. des Amins aufnimmt. Es entstehen so labile, pyridinreiche Verbindungen, die neben Chlorkalzium wieder einen

---

[1]) Ueber die Bindung der beiden überschüssigen Pyridinmoleküle in den Verbindungen $(C_6H_5)_2SnX_2$, Py_4 läßt sich nichts mit Sicherheit aussagen.

Teil ihres Pyridingehalts verlieren, indem die recht stabilen Verbindungen $CH_3 . SnJ_3$, Py_4 und SnJ_4, Py_5 zurückbleiben.

Während also die Zinnchloride und Zinnbromide immer die gleiche Zahl von Pyridinmolekülen aufnehmen, ganz unabhängig von der Zahl vorhandener Halogenatome, hängt bei den Zinnjodiden die Zahl addierter Pyridinmoleküle von der Zahl der Jodatome ab. Dieser Unterschied ist nur dann verständlich, wenn wir den Jodatomen eine starke Affinität zum Pyridin zuschreiben, also annehmen, daß die in bezug auf die Koordinationszahl des Zinns überschüssigen Pyridinmoleküle von den Jodatomen gebunden werden.

Daß in der Tat dem Jod eine ausgesprochene Affinität für Amine zukommt, geht aus der Existenz folgender Verbindungen des freien Jods hervor:

J_2, NC_5H_5 [1] J_2, $N(CH_3)_3$ [3]
J_2, NC_9H_7 [2] J_2, $N(C_3H_7)_3$ [4] usw.

Auch die zahlreichen bekannten Additionsprodukte des Jodchlorids JCl deuten auf diese Eigenschaft des Jods hin [5]).

b) Wechselnde Affinität der Nebenvalenzen des Zinns [6]).

Im folgenden soll die interessante Frage erörtert werden, wie sich die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns ändert, wenn der chemische Charakter der Zinnverbindungen der Formel SnA_4 systematisch variiert wird.

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt worden ist, besitzt Zinn die Koordinationszahl 6; da nun erfahrungsgemäß Zinn keine Neigung zur Bildung von Einlagerungsverbindungen hat, so handelt es sich bei unserer Fragestellung um das Studium der Affinitätswirkung der beiden Nebenvalenzen: $A_4\overset{6}{Sn}$. Das Resultat der Untersuchung ist folgendes:

Das stärkste Additionsvermögen von sämtlichen Zinnhalogeniden besitzt Zinntetrachlorid $SnCl_4$. Es vermag die verschiedensten Ester anzulagern:

$SnCl_4 . 2C_6H_5 COOC_2H_5$

$SnCl_4, 2C_6H_5 CH{=}CH . COOC_2H_5$

$SnCl_4, 2CO(OC_2H_5)_2$

$SnCl_4, CH_2\langle{}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$

$SnCl_4, \begin{matrix} CH_2 . COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \; COOC_2H_5 \end{matrix}$

$SnCl_4, CH_2\langle{}^{CH_2 . COOC_2H_5}_{CH_2 \; COOC_2H_5}$

$SnCl_4 . \begin{matrix} CH_2 . O \; CO \; CH_3 \\ | \\ CH_2 . O \; CO . CH_3 \end{matrix}$ usw.

---

[1]) P. Waentig, Ph. Ch. 68. 552 [1910]. [2]) Claus u. Istel, B. 15, 824 [1882]. [3]) Remsen u. Norris, Am. 18, 90 [1896]; C. 1896, I, 744. [4]) Norris u. Franklin, Am. 21, 506 [1899]; C. 1899, II, 171. [5]) Siehe vor allem Pictet u. Krafft, Bl. [3] 7, 73 [1892]; C. 1892, I, 442; Dittmar, B. 18, 1612 [1885]

[6]) Pfeiffer u. Halperin, Z. a. Ch. 87, 335 [1914].

Außerdem werden leicht Aether, Azetonitril und Wasser aufgenommen:

$SnCl_4, 2(C_2H_5)_2O$ $SnCl_4, 2CH_3CN$ $SnCl_4, 5H_2O$.

Alle diese Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur, falls man nur die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausschließt, durchaus stabil.

Zinntetrabromid $SnBr_4$ zeigt eine wesentlich geringere Additionsfähigkeit als Zinntetrachlorid. So sind die $SnBr_4$-Verbindungen des Kohlensäureesters und Azetonitrils $SnBr_4, CO(OC_2H_5)_2$ und $SnBr_4, 2CH_3CN$ recht unbeständig; sie geben, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des $SnCl_4$, ihre organische Komponente schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder ab. Keine Additionsprodukte werden mit Benzoesäureester, Oxalsäureester, Glutarsäureester, Phtalsäureester und Aether erhalten, also mit Substanzen, die sich sämtlich mit Zinntetrachlorid leicht vereinigen. Dagegen lassen sich Zimtsäureester, Malonsäureester und Bernsteinsäuremethylester glatt an $SnBr_4$ addieren:

$SnBr_4, 2C_6H_5.CH{=}CH\ COOC_2H_5$

$SnBr_4, CH_2\langle{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$ $SnBr_4, {CH_2.COOCH_3 \atop CH_2\ COOCH_3}$.

Noch geringer ist das Additionsvermögen des Zinntetrajodids. SnJ_4 verbindet sich mit keinem einzigen der untersuchten Ester; auch Azetonitril, Aether und Wasser werden nicht aufgenommen[1].

Die Anlagerungstendenz der alkylhaltigen Zinnhalogenide ist ebenfalls recht gering. Ersetzen wir im stark ungesättigten Zinntetrachlorid ein Chloratom durch eine Methylgruppe, so kommen wir zu einem Zinnhalogenid, welches sich gegen die meisten Ester und auch gegen Aether und Wasser indifferent verhält. Es konnte nur die Verbindung

$CH_3SnCl_3, C_6H_5\ CH{=}CH.COOC_2H_5$

isoliert werden. Ein weiterer Ersatz von Chlor durch Methyl bringt auch diesen Rest von Additionsfähigkeit zum Verschwinden.

Entsprechend der Tatsache, daß schon Zinntetrabromid ein viel geringeres Additionsvermögen besitzt als Zinntetrachlorid, läßt sich Monomethylzinnbromid weder mit Estern, noch mit Aether und Wasser vereinigen.

Betrachten wir noch kurz das Verhalten der Zinnhalogenide gegen Salze und Amine. Die drei Tetrahalogenide, wie auch die Monomethyltrihalogenide und die Dialkyldihalogenide geben mit Pyridinium- und Chinoliniumsalzen charakteristische Doppelsalze; die Trialkylzinnhalogenide und das Tetraäthylzinn verhalten sich gegen Salze indifferent. Pyridin wird ebenfalls nur von den Verbindungen SnX_4, $RSnX_3$ und R_2SnX_2 auf-

[1] Siehe vor allem auch Rosenheim u Levy, B 37, 3662 [1904].

genommen (R = Alkyl), nicht aber von R_3SnX und R_4Sn. Dagegen erstreckt sich die Tendenz Ammoniak zu addieren bis zu den Monohalogeniden R_3SnX. In der Phenylreihe ist die Pyridinverbindung des Diphenylzinnchlorids $(C_6H_5)_2SnCl_2Py_2$ recht stabil, während sich die entsprechende Verbindung des Triphenylzinnchlorids schon bei schwachem Erwärmen zersetzt.

Wir können also auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials sagen, daß die Additionsfähigkeit der Zinnverbindungen sowohl beim Ersatz von Chlor durch Brom und von Brom durch Jod, wie auch beim Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- resp. Phenylreste ständig sinkt:

$$SnCl_4 \begin{cases} \nearrow SnBr_4 \rightarrow SnJ_4 \\ \searrow RSnCl_3 \rightarrow R_2SnCl_2 \rightarrow R_3SnCl \rightarrow R_4Sn. \end{cases}$$

Da nun gemäß dem Ergebnis einiger Molekulargewichtsbestimmungen die Halogenide des vierwertigen Zinns keine Polymerisationserscheinungen zeigen, wir also ihr geringes Additionsvermögen nicht auf etwaige Assoziationen zurückführen können, so müssen wir zur Deutung der beobachteten Erscheinungen annehmen, daß sich die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns von Fall zu Fall stark ändert Der größte Affinitätsbetrag kommt den Nebenvalenzen des Zinns im Zinntetrachlorid zu; ersetzen wir in dieser Verbindung Chlor durch Brom, dann Brom durch Jod, oder führen wir statt der Halogenatome systematisch Alkyl- resp Phenylgruppen ein, so wird die Affinität der Nebenvalenzen schrittweise kleiner, um dann beim Zinntetrajodid und den Tetraalkyl- und Tetraphenylverbindungen fast zu verschwinden.

Nach den Bildungswärmen und der Stabilität der einzelnen Zinnhalogenide zu schließen, nimmt die Affinität zwischen Halogen und Zinn im Sinne der Reihe Cl > Br > J ab, so daß wir — wenigstens für die Halogenide SnX_4 — das interessante Resultat erhalten, daß die Affinität der Nebenvalenzen des Zinns von der Stärke der Absättigung der Hauptvalenzen abhängt, und zwar in dem Sinne, daß die Nebenvalenzaffinität um so größer ist, je stärker die Hauptvalenzen beansprucht werden[1])

Dieser Befund erinnert lebhaft an die Tatsache, daß in einer Reihe von Fällen auch umgekehrt Hauptvalenzen eine wesentliche Stärkung durch Absättigung von Nebenvalenzen erfahren. So sind die Kobaltiverbindungen CoX_3 im freien Zustand nicht existenzfähig, während sich ihre Molekulverbindungen leicht darstellen lassen; ferner sind die höheren Manganchloride $MnCl_3$ und $MnCl_4$ nur in Form von Doppelsalzen zu fassen usw. Die Ursache dieser Stabilitätsverschiebungen werden wir

---

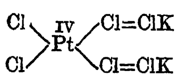
[1]) Siehe hierzu auch Ruff, B 42, 4023 [1909]; Ley, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen S 72.

erst dann mit Sicherheit erkenen, wenn wir über die innere Struktur der Atome besser orientiert sind als heute.

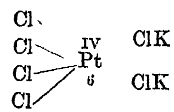
c) Zur Theorie der Doppelsalze[1]).

Zur Formulierung der Doppelsalze stehen uns zwei Theorien zur Verfügung. Nach der älteren Theorie, die zuerst von Blomstrand[2]) aufgestellt, dann von Remsen[3]) weiter entwickelt worden ist, wird angenommen, daß sich die einzelnen Halogenide vermittels der Halogenatome aneinander ketten. Nach der neueren koordinationstheoretischen Anschauung von Werner[4]) kommt die Vereinigung der Halogenide untereinander dadurch zustande, daß sich die Halogenatome des einen Halogenids koordinativ mit dem Metallatom des zweiten Halogenids vereinigen, wobei das negativere Metallatom als Anlagerungszentrum dient.

Wir hätten also für Kaliumplatinchlorid die beiden Formulierungen:



Blomstrand-Remsen



Werner.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Theorien, und zwar zugunsten der Werner'schen Auffassung, hat sich zunächst für die komplexen Doppelsalze treffen lassen, die dadurch charakterisiert sind, daß sie in wäßriger Lösung nicht wieder in ihre Komponenten, sondern im wesentlichen in ein komplexes, halogenhaltiges, negatives Ion und in positive Metallionen dissoziieren. Es ist gelungen, diese Verbindungen durch Darstellung von Uebergangsreihen in direkte experimentelle Beziehung zu gut erforschten Metallammoniaksalzen zu bringen und so in ihrer Konstitution sicher zu stellen.

Bei den eigentlichen Doppelsalzen ist dieser Weg wegen der leichten Spaltbarkeit der Verbindungen in ihre Komponenten nicht gangbar. Bei ihnen aber hat sich die Konstitutionsfrage durch eine vergleichende Untersuchung der Doppelsalze alkylierter Zinnhalogenide lösen lassen[5]).

Vom Zinn leiten sich die folgenden Verbindungsreihen ab:

$$SnX_4 \qquad RSnX_3 \qquad R_2SnX_2 \qquad R_3SnX \qquad R_4Sn\,.$$

Gelingt es nun, an diese Verbindungen, die alle dem gleichen Typus SnA_4 entsprechen, aber eine verschiedene Zahl von Halogenatomen enthalten, Alkalihalogenide oder analoge Verbindungen zu addieren, so müßte die Zahl der aufgenommenen Moleküle nach der Blomstrand-Remsen-

---

1) P. Pfeiffer, A. 376, 310 [1910]. 2) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 313 [1869]. 3) Remsen, Am. 11, 291 [1889]; C. 1889, II, 281; Am. 14, 81 [1892]; C. 1892, I, 690. 4) Werner, N. Ansch. Aufl. III, S. 38. 5) P. Pfeiffer, Beitrag zur Theorie der Doppelsalze, A. 376, 310 [1910].

schen Theorie von der Zahl der im Zinnhalogenid vorhandenen Halogenatome abhängen, nach der Werner'schen Theorie hingegen von diesen unabhängig, also konstant sein. Das Experiment ergab folgendes:

Die Doppelsalze des Zinntetrachlorids und Zinntetrabromids, die wir in großer Zahl kennen, sind fast ausnahmslos nach der Formel $SnCl_4$, 2ClMe resp. $SnBr_4$, 2BrMe zusammengesetzt. Vor allem haben die für die Beziehungen zu den Doppelsalzen alkylierter Zinnhalogenide wichtigen Pyridinium- und Chinoliniumsalze die Formeln[1]:

$SnCl_4$, 2ClHPy	$SnBr_4$, 2BrPy
$SnCl_4$, 2ClHCh (F. = 266°)	$SnBr_4$, 2BrCh (F. = 258—261°).

Durch Wasser werden alle vier Salze, die aus wäßriger Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure gut kristallisieren (die Chlorosalze sind farblos, die Bromosalze gelb), unter Zinnsäureabscheidung zersetzt; in verdünnten Säuren lösen sie sich klar auf.

Auch die entsprechenden Jodosalze existieren:

SnJ_4, 2JHPy	SnJ_4, 2JHCh;

sie sind dunkelbraun gefärbt.

Die Doppelsalze des Monomethylzinnchlorids erhält man durch Einwirkung einer Lösung von Pyridin resp. Chinolin in überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf eine Lösung der Methylstannonsäure CH_3.SnOOH in der gleichen Säure. Die entsprechenden Verbindungen des Monomethylzinnbromids entstehen auf Zusatz seiner alkoholischen Lösung zu den stark bromwasserstoffhaltigen wäßrigen Lösungen der betreffenden Basen.

Den aus heißem absolutem Alkohol umkristallisierten Methylzinndoppelsalzen kommen folgende Formeln zu:

CH_3.$SnCl_3$, 2ClHPy	CH_3.$SnBr_3$, 2BrHPy F. = 165—172°
CH_3.$SnCl_3$, 2ClHCh F. = ca. 200°	CH_3.$SnBr_3$, 2BrHCh F. = 145°.

Es werden also auch hier, wie in der Zinntetrahalogenidreihe, auf 1 Mol. Zinnhalogenid 2 Mol. halogenwasserstoffsaures Amin addiert.

Den Doppelsalzen der Monomethylzinnreihe schließen sich die entsprechenden Verbindungen der Dimethylzinnreihe an. Während sich aber die ersteren in halogenwasserstoffhaltiger wäßriger Lösung darstellen lassen, muß man zur Gewinnung der Dimethylzinnverbindungen die Komponenten in halogenwasserstoffhaltiger methylalkoholischer Lösung zur Reaktion bringen.

Die Zusammensetzung der Dimethylzinndoppelsalze ist folgende[2]:

---

[1] Ch = Chinolin.

[2] Ueber ein Doppelfluorid $(C_2H_5)_2SnF_2$, 2FK siehe Krause, B. 51, 1450, 1455 [1918].

$(CH_3)_2SnCl_2$, 2 ClHPy F. = 143—144°	$(CH_3)_2SnBr_2$, 2 BrHPy F. = 108—112°
$(CH_3)_2SnCl_2$, 2 ClHCh F. = 167°	$(CH_3)_2SnBr_2$, 2 BrHCh F. = 134°.

Die Dimethylzinnhalogenide addieren also, obgleich sie nur noch zwei Halogenatome enthalten, wiederum 2 Mol. halogenwasserstoffsaures Amin. Das Gleiche gilt fur die Diäthyl- und Dipropylzinnhalogenide, deren Doppelsalzen daher die nachstehenden Formeln zukommen:

$(C_2H_5)_2SnCl_2$, 2 ClHPy F. = 118—122°	$(C_2H_5)_2SnBr_2$, 2 BrHPy F. = 90—99°
$(C_2H_5)_2SnCl_2$, 2 ClHCh F. = 134—135°	$(C_2H_5)_2SnBr_2$, 2 BrHCh F. = 120—124°
$(C_3H_7)_2SnCl_2$, 2 ClHPy F. = ca. 114°	$(C_3H_7)_2SnBr_2$, 2 BrHPy F. = 100—114°.

In Darstellung und Eigenschaften entsprechen diese Verbindungen ganz den Halogenosalzen der Dimethylreihe, so daß hier nicht weiter auf sie eingegangen zu werden braucht.

Während nun die Trialkylzinnhalogenide keine Tendenz mehr zur Doppelsalzbildung zeigen, lassen sich an die Triphenylzinnhalogenide wieder leicht halogenwasserstoffsaure Amine addieren. Löst man diese Halogenide in HCl- resp. HBr-haltigem Methylalkohol, gibt die methylalkoholischen Lösungen von überschüssigem salzsaurem, beziehungsweise bromwasserstoffsaurem Pyridin hinzu und läßt die Flüssigkeiten im Vakuumexsikkator eindunsten, so scheiden sich allmählich farblose, durchsichtige Kristalle aus, in denen die Doppelsalze

$(C_6H_5)_3SnCl$, 2 ClHPy und $(C_6H_5)_3SnBr$, 2 BrHPy
F. = 169—170° F. = 146—153°

vorliegen. Obgleich die Triphenylzinnhalogenide nur noch ein Halogenatom enthalten, addieren also auch sie 2 Mol. halogenwasserstoffsaures Amin.

Den Uebergang der Triphenylzinndoppelsalze zu den Doppelsalzen der alkylierten Zinnhalogenide vermitteln die Diphenylzinnverbindungen

$(C_6H_5)_2SnCl_2$, 2 ClHPy F. = 186°	$(C_6H_5)_2SnBr_2$, 2 BrHPy F. = 195°
$(C_6H_5)_2SnCl_2$, 2 ClHCh F. = 133—140°	$(C_6H_5)_2SnBr_2$, 2 BrHCh. F. = ca 130°

An das halogenfreie Tetraphenylzinn Pyridinium- oder Chinoliniumsalze anzulagern, ist nicht gelungen.

Stellen wir nunmehr die einzelnen Zinndoppelsalze tabellarisch zusammen, so erhalten wir folgendes Gesamtbild:

$SnCl_4$, 2 ClMe[1])	$SnBr_4$, 2 BrMe	SnJ_4, 2 JMe.
CH_3 $SnCl_3$, 2 ClMe	CH_3 $SnBr_3$, 2 BrMe	
$(CH_3)_2$ $SnCl_2$, 2 ClMe	$(CH_3)_2$ $SnBr_2$, 2 BrMe	
$(C_2H_5)_2SnCl_2$, 2 ClMe	$(C_2H_5)_2SnBr_2$, 2 BrMe	
$(C_3H_7)_2SnCl_2$, 2 ClMe	$(C_3H_7)_2SnBr_2$, 2 BrMe	

[1]) Me = Symbol für HPy und HCh.

$(C_6H_5)_2SnCl_2,\ 2\,ClMe$ $\qquad$ $(C_6H_5)_2SnBr_2.\ 2\,BrMe$
$(C_6H_5)_3\ SnCl,\ 2\,ClMe$ $\qquad$ $(C_6H_5)_3SnBr,\ 2\,BrMe.$

In der Zinntetrahalogenidreihe leiten sich also sowohl vom Chlorid, wie auch vom Bromid und Jodid Doppelsalze ab; in der Alkylzinnreihe ist die Doppelsalzbildung, soweit die bisherigen Versuche erkennen lassen, auf die Chloride und Bromide, ferner auf die Monoalkyl- und Dialkylverbindungen beschränkt. Hingegen geben in der Phenylreihe außer den Diphenyl- auch noch die Triphenylverbindungen charakteristische Doppelsalze; das Tetraphenylzinn scheint ganz indifferent zu sein.

Die Additionsfähigkeit der Zinnhalogenide ist mithin sehr stark von der Natur der mit dem Zinnatom verbundenen Atome bzw. Radikale abhängig. Ob Doppelsalzbildung eintritt oder nicht, wird wohl im wesentlichen eine Frage der speziellen Affinitätsverhältnisse sein.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchung ist aber die Tatsache, daß, sobald überhaupt Addition stattfindet, die verschiedenartigsten Zinnhalogenide die gleiche Zahl von halogenwasserstoffsauren Aminen anlagern. Ob im Zinnhalogenid 4, 3, 2 oder 1 Halogenatom vorhanden sind, immer werden bei der Doppelsalzbildung, unabhängig von der Zahl vorhandener Halogenatome, 2 Mol. MeX aufgenommen [1]).

Vergleichen wir nun dieses Resultat mit den Folgerungen, die wir weiter oben aus den einander gegenüberstehenden Theorien von Blomstrand-Remsen (Abhängigkeit der Zusammensetzung der Doppelsalze von der Zahl vorhandener Halogenatome) und von Werner (Konstanz der Zahl addierter Moleküle bei wechselnder Zahl der Halogenatome) gezogen haben, so kommen wir zu dem Schlusse, daß nur die koordinationstheoretischen Anschauungen den Tatsachen gerecht werden.

In der Tat wird der experimentelle Befund dann ohne weiteres verständlich, wenn wir annehmen, daß bei der Doppelsalzbildung der Zinnhalogenide das Zinnatom als Zentrum wirkt, an welches sich die Moleküle des halogenwasserstoffsauren Pyridins resp. Chinolins koordinativ mit Hilfe der Halogenatome anlagern. Wir erhalten so die folgenden Konstitutionsformeln, welche die nahe Verwandtschaft der einzelnen Salze sehr gut veranschaulichen:

$$\mathrm{Cl_4}\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{ClMe}\\ \mathrm{ClMe}\end{matrix} = [\overset{6}{\mathrm{Sn}}\mathrm{Cl_6}]\mathrm{Me_2} \qquad \mathrm{Br_4}\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{BrMe}\\ \mathrm{BrMe}\end{matrix} = [\overset{6}{\mathrm{Sn}}\mathrm{Br_6}]\mathrm{Me_2}$$

$$\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{Cl_3}\end{matrix}\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{ClMe}\\ \mathrm{ClMe}\end{matrix} = \left[\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{Cl_5}\end{matrix}\right]\mathrm{Me_2} \qquad \begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{Br_3}\end{matrix}\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{BrMe}\\ \mathrm{BrMe}\end{matrix} = \left[\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{Br_5}\end{matrix}\right]\mathrm{Me_2}$$

$$\begin{matrix}\mathrm{R_2}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{ClMe}\\ \mathrm{ClMe}\end{matrix} = \left[\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{R_2}\\ \mathrm{Cl_4}\end{matrix}\right]\mathrm{Me_2} \qquad \begin{matrix}\mathrm{R_2}\\ \mathrm{Br_2}\end{matrix}\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{BrMe}\\ \mathrm{BrMe}\end{matrix} = \left[\overset{6}{\mathrm{Sn}}\begin{matrix}\mathrm{R_2}\\ \mathrm{Br_4}\end{matrix}\right]\mathrm{Me_2}$$

[1]) Me = Symbol für HPy und HCh.

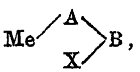
$$\begin{matrix}R_3\overset{6}{Sn}\\ Cl\end{matrix}\begin{matrix}ClMe\\ ClMe\end{matrix} = \left[\overset{6}{Sn}{}^{R_3}_{Cl_3}\right]Me_2 \qquad \begin{matrix}R_3\overset{6}{Sn}\\ Br\end{matrix}\begin{matrix}BrMe\\ BrMe\end{matrix} = \left[\overset{6}{Sn}{}^{R_3}_{Br_3}\right]Me_2.$$

Die alkyl- und phenylhaltigen Doppelsalze können demnach als Hexachloro- bzw. Hexabromosalze aufgefaßt werden, in denen ein Teil der Halogenatome durch Alkyl- bzw. Phenylreste ersetzt ist.

Bei der weitgehenden Analogie, welche fast alle Doppelsalze in bezug auf Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften zeigen, ist die Konstitutionsaufklärung der Zinndoppelhalogenide von prinzipieller Bedeutung. Wir werden also die Doppelsalzbildung mit Werner ganz allgemein auf die Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Metallatomen und Halogenatomen zurückfuhren.

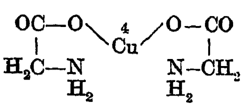
12. Innere Metallkomplexsalze.

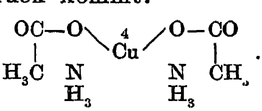
Unter inneren Metallkomplexsalzen versteht man nach H. Ley[1]) salzartige Verbindungen, bei denen das Metallatom nebenvalenzartig an irgend ein anderes Atom desselben Moleküls gebunden ist. Die inneren Komplexsalze entsprechen also der allgemeinen Formel:



nach der wir es mit ringförmig konstituierten Verbindungen zu tun haben. Ihre Beständigkeit wird außer vom Spannungszustand des Ringsystems — die geringste Spannung herrscht wie bei den reinen Valenzverbindungen im allgemeinen im Fünfringsystem —, von der Atomaffinität zwischen Me und A und von der Nebenvalenzaffinität Me ·· X abhängen.

Die erste Verbindung, die als inneres Komplexsalz erkannt wurde, war das Glykokollkupfer $Cu(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2)_2$, dessen nahe Verwandtschaft zu dem offenen Komplexsalz $Cu(O\ CO\cdot CH_3)_2$, $2NH_3$ in den folgenden Formeln scharf zum Ausdruck kommt:





Das wesentlichste Kennzeichen eines inneren Komplexsalzes ist seine abnorm kleine elektrolytische Leitfähigkeit, die dadurch bedingt wird, daß das Metallatom durch seine nebenvalenzartige Bindung an ein anderes Atom desselben Moleküls nicht mehr ohne weiteres in wäßriger Lösung in den freien Ionenzustand übergehen kann. Wenn auch die „ionogene

---

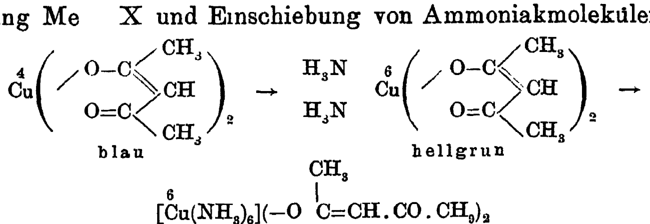
[1]) H Ley, Z. El. **10**, 954 [1904]; siehe auch Bruni u. Fornara, C. **1904**, II, 824; Bruni, Z. El. **11**, 93 [1905]; zur Theorie der inneren Komplexsalze siehe ferner die Arbeit von Karrer, Nägeli, Weidmann u. Wilbuschuvich, Helv. chim. Acta **2**, 242 [1919]; C **1919**, III, 492.

Bindung“ des Metallatoms (z. B. die Bindung zwischen Kupfer und Sauerstoff im Glykokollkupfer) beim Auflösen des Salzes in Wasser gelöst wird, so bleibt doch das Metall durch die „Nebenvalenzbindung“ mehr oder weniger fest mit dem Säurerest vereinigt. Von dem Affinitätswert dieser Nebenvalenzbindung hängt weitgehend der Grad der elektrolytischen Dissoziation des inneren Komplexsalzes ab.

Mit der abnorm kleinen elektrolytischen Dissoziation der inneren Komplexsalze ist aufs innigste ihr anomales analytisches Verhalten verknüpft. Die Metallionenkonzentration dieser Salze in wäßriger Lösung ist vielfach so klein, daß für die auszufällenden Verbindungen die Löslichkeitsprodukte nicht erreicht werden.

Als weiteres Merkmal der inneren Komplexsalze ist die charakteristische Art ihrer Lichtabsorption hervorzuheben, die von der normaler Metallsalze verwandter Säuren stark abweicht und sich vielfach subjektiv durch anomale Farben der Salze bemerkbar macht; sie ist eine Folge der Nebenvalenzabsättigung am Metallatom. Dann sei noch auf die Schwerlöslichkeit zahlreicher innerer Komplexsalze in Wasser hingewiesen; dieser Eigenschaft wegen finden die inneren Komplexsalze eine immer ausgedehntere Verwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse.

Wie die eingehende Untersuchung der inneren Komplexsalze gezeigt hat, besitzt ein gleichzeitig haupt- und nebenvalenzartig gebundenes Metallatom noch einen Restbetrag an freier Affinität, der je nach der vorliegenden Verbindung in weiten Grenzen schwanken kann (Ley)[1]. Bei einzelnen Komplexsalzen, z. B. den Kuprisalzen der Oxyamidine und verwandter Verbindungen, ist diese Restaffinität so klein, daß es überhaupt nicht gelingt, Ammoniak oder ein Amin zu addieren. Andere Komplexverbindungen aber, wie etwa das blaue Kupferazetylazetonat, vermögen noch Ammoniak aufzunehmen, wobei zunächst das Metallatom koordinativ abgesättigt wird, und dann erst, in zweiter Phase, Lösung der Bindung Me X und Einschiebung von Ammoniakmolekülen erfolgt:



Ley[1]) glaubt dieses Resultat seiner Arbeit durch die Annahme erklären zu können, daß für ein Metallatom die maximale Stärke der Haupt- und Nebenvalenzbindung in Summe konstant ist. Entspricht die in einem ge-

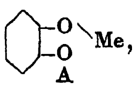
[1]) H. Ley, B. 47, 2950 [1915].

gebenen Fall abgesättigte Affinitätssumme ungefähr dem konstanten Maximalwert, so wird das Salz keine weitere Valenzäußerung zeigen, es ist gesättigt; ist die Nebenvalenzbindung relativ schwach, so daß der Maximalwert nicht erreicht wird, so hat das Salz Tendenz zur Addition.

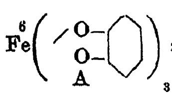
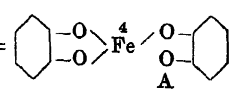
Die große Bedeutung der inneren Metallkomplexsalze geht wohl zur Genüge daraus hervor, daß zu ihnen nach Werner[1]) und Tschugaeff[2]) die technisch wichtigen Farblacke, nach Willstätter und Küster die beiden wichtigsten natürlichen Farbstoffe, das Chlorophyll[3]) und der Blutfarbstoff[4]) gehören, und daß sie nach Hantzsch[5]) zur Erklärung der eigenartigen Isomerieerscheinungen der farbigen Salze der Violursäure und verwandter Verbindungen herangezogen werden müssen[6]).

Im folgenden sollen nun die wichtigsten inneren Komplexsalze, geordnet nach der organischen Komponente, der Reihe nach besprochen werden.

a) Innere Komplexsalze der zweiwertigen Phenole.

Recht stabile innere Komplexsalze leiten sich nach Weinland[7]) vom Brenzkatechin und seinen Derivaten ab; sie enthalten den fünfgliedrigen Nebenvalenzring  der wesentlich zu ihrer Beständigkeit beiträgt[8]).

Die wichtigsten Brenzkatechineisensalze lassen sich auf die beiden Formeln

$[\overset{6}{Fe}(C_6H_4O_2)_3]A_3 =$  ; $[\overset{4}{Fe}(C_6H_4O_2)_2]A =$ 

beziehen.

Am stabilsten sind die roten Tribrenzkatechinferrisalze; sie geben in wäßriger Lösung auf Alkalizusatz keine Fällung von Eisenhydroxyd. Die violetten Dibrenzkatechinferrisalze werden von KOH unter Bildung von Eisenhydroxyd und roten Tribrenzkatechinsalzen zersetzt.

Ganz entsprechende Salzreihen leiten sich vom Aluminium ab:

$$[\overset{6}{Al}(C_6H_4O_2)_3]A_3 \quad \text{und} \quad [\overset{4}{Al}(C_6H_4O_2)_2]A.$$

Das Natriumsalz des Tribrenzkatechinaluminiums:

---

[1]) A. Werner, B. 41, 1062 [1908]; siehe auch P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913] [2]) Tschugaeff, J. pr. [2] 76, 88 [1907]. [3]) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913. [4]) W Kuster, H. 82, 463 [1912]. [5]) A. Hantzsch, B. 43, 88 [1910]. [6]) Siehe auch die Arbeit von W. Hieber, B. 54, 902 [1921], nach der die inneren Komplexsalze gute Dienste zur Charakterisierung und zur Titration von Keto-Enol-Gemischen leisten [7]) Weinland u Binder, B. 45, 148, 1113 [1912]; 46, 874 [1913]; Weinland u. Denzel, B. 47, 737 [1914]. [8]) A bedeutet in diesem Abschnitt ein Alkalimetallatom.

$$\overset{6}{[Al(C_6H_4O_2)_3]}Na_3\begin{cases} 7\,H_2O \\ 10\,H_2O \end{cases}$$

ist so beständig, daß es selbst durch siedendes Ammoniak nicht zerstört wird. Das saure Kaliumsalz der Reihe ist (wie auch das saure Natrium- und Ammoniumsalz) recht kompliziert zusammengesetzt; es enthält Essigsäure resp. überschüssiges Brenzkatechin:

$$2[Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H,\ 2\,CH_3.COOH,\ 9\,H_2O \qquad [Al(C_6H_4O_2)_3]K_2H,\ 3\,C_6H_4(OH)_2,\ 2^1/_2\,H_2O.$$

Von zweiwertigen Metallen sind besonders Magnesium, Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan zur Bildung innerer Brenzkatechin-Komplexsalze befähigt.

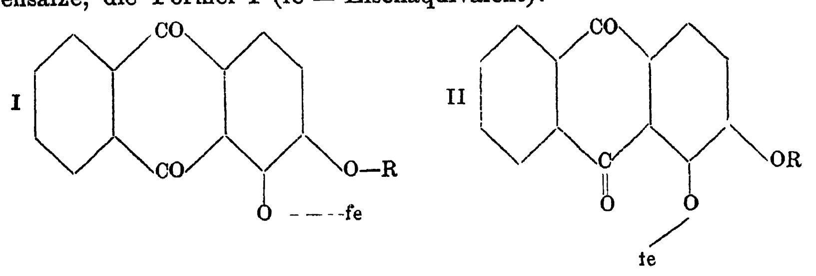
Zu den Brenzkatechinmetallsalzen gehören auch die von Weinland und Binder[1]) isolierten Trializarinferriate

$$\overset{6}{[Fe}(C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2O_2)_3]A_3$$

Man erhält sie durch Zusatz der alkoholischen Lösung einer Base (NaOH, KOH, NH_3) zu einer alkoholischen Lösung von Alizarin und Ferriazetat. Gegen wäßriges Alkali sind sie so beständig, daß kein Eisenhydroxyd ausgefällt wird; verdünnte Säuren wirken aber schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend ein. Wegen dieser Säureempfindlichkeit möchten Weinland und Binder ihre Salze nicht als Farblacke ansprechen; doch erscheint es mir unzweckmäßig, den Begriff der Farblacke so eng zu umgrenzen, daß nur die säurestabilen inneren Komplexsalze zu ihnen gehören.

Das Kalziumsalz der Trializarinferrisäure ist wahrscheinlich identisch mit dem seinerzeit von Mohlau und Maetzel[2]) dargestellten Kalziumeisenalizarat.

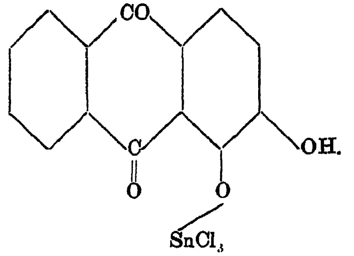
Weinland und Binder geben ihren eisenhaltigen Alizarinverbindungen, entsprechend der Konstitution der einfacheren Brenzkatechineisensalze, die Formel I (fe = Eisenäquivalent):



Nicht ausgeschlossen ist aber auch die Schreibweise II, nach der die Nebenvalenzen des Eisenatoms durch Karbonyl-Sauerstoffatome abgesättigt

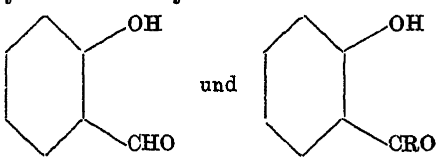
[1]) Weinland u. Binder, B. 47, 977 [1914]. [2]) R. Möhlau u. J. Maetzel, B. 46, 443 [1913].

sind; die innerkomplexen Alizarineisensalze kämen dadurch in Parallele zu den von P. Pfeiffer[1]) untersuchten innerkomplexen Alizarinzinnsalzen:

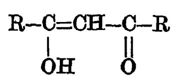


b) Innere Komplexsalze der Oxyaldehyde und Oxyketone.

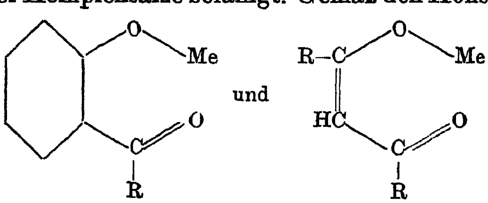
Von den Oxyaldehyden und Oxyketonen sind besonders die aromatischen o-Oxyaldehyde und o-Oxyketone:



und die Enolformen der 1,3-Diketone:

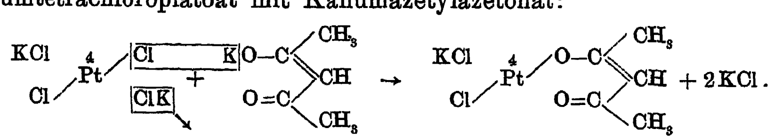


zur Bildung innerer Komplexsalze befähigt. Gemäß den Konstitutionsformeln:



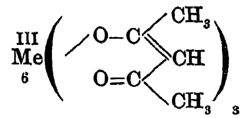
enthalten diese inneren Komplexsalze, die recht stabil zu sein pflegen, heterozyklische Nebenvalenzsechsringe, die sich aus 3 Kohlenstoff-, 2 Sauerstoffatomen und 1 Metallatom aufbauen.

Die erste innerkomplexe Verbindung eines 1,3-Diketons wurde 1901 von A. Werner[2]) aufgefunden. Er erhielt sie durch Umsatz von Kaliumtetrachloroplatoat mit Kaliumazetylazetonat:

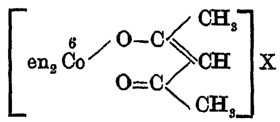


[1]) P. Pfeiffer, A. **398**, 137 [1913]. [2]) A. Werner, B. **34**, 2584 [1901].

Nach Werner sind auch die relativ leicht flüchtigen, in organischen Solventien gut löslichen Azetylazetonate des Eisens, Mangans, Kobalts, Chroms und Aluminiums, gemäß der Formel:

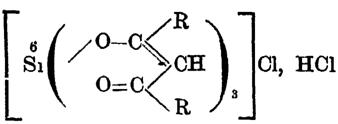
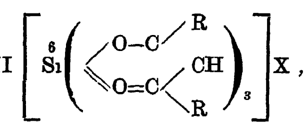


typische innere Komplexsalze. Die äthylendiaminhaltigen Azetylazetonate [1])



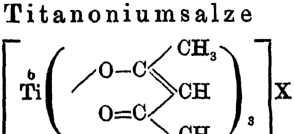
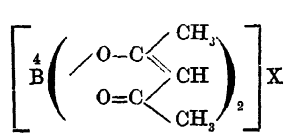
leiten von diesen Verbindungen zu den reinen Metallammoniaksalzen, z. B. zu den Luteosalzen $[en_3Co]X_3$ über.

Besonderes Interesse beanspruchen die Dilthey'schen [2]) Einwirkungsprodukte von 1,3-Diketonen auf Siliziumtetrachlorid. Indem 3 Mol. des 1,3-Diketons mit 1 Mol. Siliziumtetrachlorid reagieren, entstehen die inneren Komplexsalze I

I  II 

aus denen durch doppelte Umsatzreaktionen zahlreiche Salze der allgemeinen Formel II erhalten werden. Diese Salze, von Dilthey „Silikoniumsalze" genannt, enthalten ein komplexes positives Radikal, mit dem Metalloid Silizium als Zentralatom. Die ionogene Natur des negativen Restes X ist eine Folge der koordinativen Absättigung des Siliziumatoms durch die drei Diketonreste; diese zwingen den Rest X in die zweite Sphäre, in der die Bindung von X eine relativ lockere ist. Aehnlich liegen ja die Verhältnisse bei den Luteokobaltsalzen $[Co(NH_3)_6]X_3$, deren Salznatur ebenfalls durch die koordinative Absättigung des Zentralatoms bedingt wird.

Dilthey hat außer den Silikoniumsalzen auch noch entsprechende Titanoniumsalze

 und Boroniumsalze 

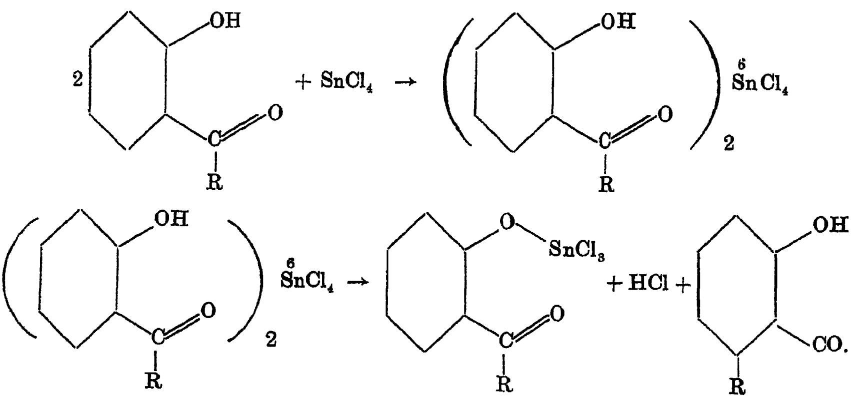
dargestellt. Daß Bor in diesen inneren Komplexsalzen, im Gegensatz zu den koordinativ sechswertigen Elementen Silizium und Titan, nur koordi-

[1]) Werner, N. Ansch. Aufl. III, 240; siehe auch Rosenheim u. Garfunkel, B. 44, 1870 [1911]. [2]) Dilthey, Eduardoff u. Schumacher, A. 344, 300 [1906].

nativ vierwertig ist, steht in Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß auch die Bordoppelfluoride $[BF_4]Me$ und die meisten übrigen komplexen Borsalze koordinativ vierwertiges Bor enthalten [1]).

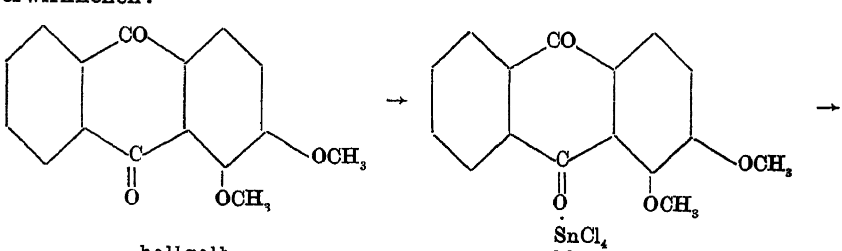
Von den inneren Komplexsalzen der o-Oxyketone seien hier die von P. Pfeiffer [2]) untersuchten Zinnverbindungen näher besprochen.

Läßt man auf ein o-Oxyketon in einem indifferenten Medium (abs. Benzol) Zinntetrachlorid einwirken, so entsteht primär ein koordinativ gesättigtes Additionsprodukt, das sich aus 1 Mol. $SnCl_4$ und 2 Mol. Keton zusammensetzt; dieses geht dann sekundär, unter Abspaltung von 1 Mol. HCl und 1 Mol. Keton, in ein innerkomplexes Substitutionsprodukt über:

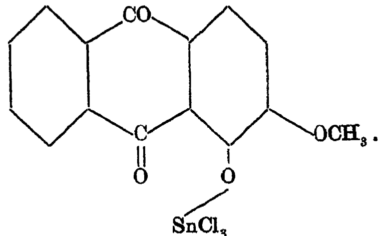


m-Oxyketone und p-Oxyketone geben ebenfalls $SnCl_4$-Verbindungen, aus denen sich aber kein Chlorwasserstoff abspalten läßt, ein Zeichen, daß die Möglichkeit zur Bildung eines heterozyklischen Sechsrings vorhanden sein muß, wenn ein innerkomplexes Zinnsalz entstehen soll. Zinntetrachlorid ist also ein gutes Reagens auf o-ständige Hydroxyle.

Die Tendenz zur Sechsringbildung ist in einzelnen Fällen so stark, daß o-ständige Methoxyle beim Erwärmen der Methoxyketone mit Zinntetrachlorid entmethyliert werden. So ließ sich folgende Reaktionsfolge verwirklichen:



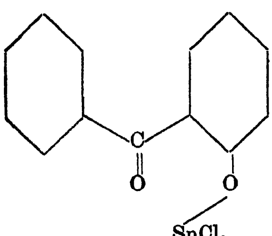
[1]) In den Heteropolysäuren (Borwolframsäure usw.) ist Bor im allgemeinen koordinativ sechswertig. [2]) P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913].



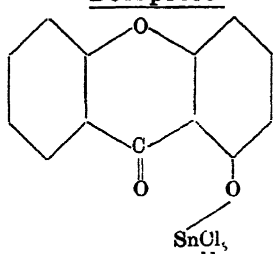
violettschwarz

Die $SnCl_3$-Verbindungen der o-Oxyketone sind stets tieferfarbig als die Ketone selbst; ihre Farben folgen den gleichen Gesetzen, die uns von den „offenen" Komplexverbindungen der Ketone her geläufig sind, so daß wir es auch hier mit typischen Halochromieerscheinungen zu tun haben.

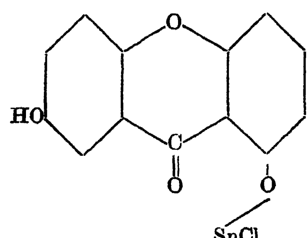
Beispiele:



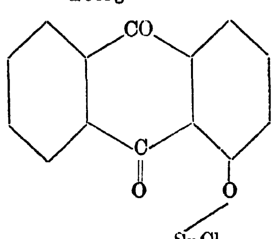
hellgelb



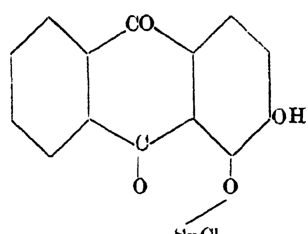
gelb



orangegelb

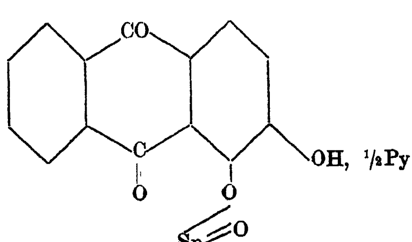


rot



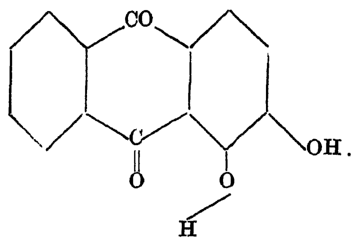
violettschwarz

Von diesen Verbindungen beansprucht das Alizarinderivat besonderes Interesse, da es sich mit Pyridin und Wasser in den chlorfreien, orangeroten Zinnlack



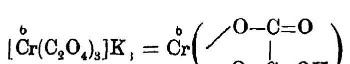
überführen läßt.

Daß innere Komplexsalzbildung und gewöhnliche Salzbildung zwei Vorgänge sind, die — wenigstens in der Anthrachinonreihe — scharf auseinander gehalten werden müssen, zeigt das Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Zinntetrachlorid und Pyridin. Während nach den obigen Ausführungen nur solche Oxyanthrachinone innere Zinnkomplexsalze geben, die α-ständige Hydroxyle enthalten, lassen sich gerade umgekehrt Pyridinsalze nur von Oxyanthrachinon mit β-ständigen Hydroxylen darstellen. Auch die Alkalisalzbildung erfolgt primär am β-Hydroxyl. Die Ursache der relativ wenig ausgeprägten sauren Natur des α-Hydroxyls ist wohl darin zu suchen, daß sein Wasserstoffatom innerkomplex an den benachbarten Karbonylsauerstoff gebunden ist[1]:

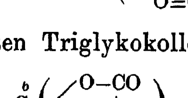


c) Innere Komplexsalze der Dikarbonsäuren.

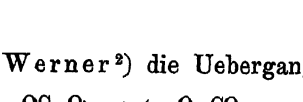
Auf diese Verbindungen ist schon bei der Besprechung der komplexen Doppelsalze organischer Säuren hingewiesen worden (siehe S. 102), die, insoweit sie sich von Dikarbonsäuren ableiten, zu den inneren Komplexsalzen gehören. An dieser Stelle sei nur erwähnt, daß zwischen dem innerkomplexen blauen Trioxalatochromiat



und dem innerkomplexen roten Triglykokollchrom



nach Werner[2]) die Uebergangsglieder



lilafarbenes Pulver

und



rotes Pulver mit bläulichem Stich

existieren.

---

[1]) Siehe hierzu auch Scholl u. Zinke, B. **51**, 1419 [1918] [2]) Werner, A. **406**, 261 [1914]

d) Innere Komplexsalze der Oxysäuren.

Nach Ley und Männchen[1] (1913) geben schon die einfachsten aliphatischen Oxysäuren, wie Glykolsäure und Milchsäure, ferner die entsprechenden Aethoxysäuren typische innerkomplexe Kupfersalze, die nach den Formeln:

$$\overset{4}{Cu}\left(\begin{matrix}/O-CO\\ \quad|\\ \backslash O-CHR\\ H\end{matrix}\right)_2 \quad \text{und} \quad \overset{4}{Cu}\left(\begin{matrix}/O-CO\\ \quad|\\ \backslash O-CHR\\ C_2H_5\end{matrix}\right)_2$$

als innere Hydrate resp. Alkoholadditionsprodukte aufzufassen sind. Ihre „Anomalität" äußert sich sowohl in der von der Norm abweichenden Farbe wie in der geringen elektrolytischen Dissoziation.

Im gleichen Jahre teilten Jantsch und Grünkraut[2]) mit, daß die Glykolate der seltenen Erdmetalle ebenfalls zu den inneren Komplexsalzen gehören, also die Konstitutionsformel

$$\overset{6}{Me}\left(\begin{matrix}/C-CO\\ \quad|\\ \backslash O-CH_2\\ H\end{matrix}\right)_3$$

besitzen. Zu dieser Auffassung kamen sie auf Grund der Tatsache, daß die elektrolytische Leitfähigkeit der betreffenden Salze erheblich kleiner als die äquivalenter Lösungen der Azetate und Phenylazetate der gleichen Metalle ist. Gegen die üblichen Fallungsmittel verhalten sich die Glykolate der seltenen Erdmetalle normal, die Nebenvalenzbindungen sind also relativ schwach. Mit Hilfe dieser inneren Komplexsalze haben sich neue Trennungsverfahren fur die seltenen Erdmetalle ausarbeiten lassen.

Zu den inneren Komplexsalzen der Oxysauren gehören nach Paira[3]) (1914) auch die apfelgrünen Diglykolatoferriate:

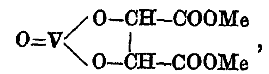
$$[\overset{4}{Fe}(O\ CO\ CH_2.O)_2]Me = \begin{matrix}OC-O\diagdown\\ |\\ H_2C-O\diagup\end{matrix}\overset{4}{Fe}\begin{matrix}\diagup O-CH_2\\ |\\ O{=}C-OMe\end{matrix}\ .$$

in ihnen ist das Eisen Zentralatom eines komplexen negativen Radikals

Ferner müssen wir zahlreiche Salze der Aepfelsäure und Weinsäure zu den inneren Komplexverbindungen rechnen. Das gilt z. B. für die Nickel- und Kobaltsalze dieser Sauren, die nach Tower[4]) abnorm kleine Werte der elektrolytischen Leitfähigkeit zeigen, ferner für die Alkalikupfertartrate, deren Beständigkeit gegen Alkali ja allgemein bekannt ist, und für die alkalistabilen Vanadyltartrate

---

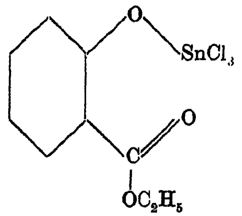
[1]) Ley u. Männchen, B 46, 751 [1913]; siehe auch Calame, Ph. Ch. 27, 415 [1898]. [2]) Jantsch u. Grünkraut, Z. a. Ch. 79, 305 [1913]. [3]) Paira, B. 47, 1773 [1914]. [4]) Tower, C. 1902, II, 1358.



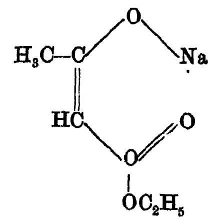
in denen nach Barbieri[1]) (1914) der Vanadylrest VO nebenvalenzartig an die beiden Metallatome gebunden ist.

Von den inneren Komplexsalzen der Salizylsäure und ihrer Derivate sei zunächst die von Pfeiffer[2]) isolierte Zinnverbindung I

I

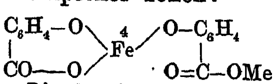


II

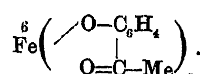


erwähnt; sie entspricht in ihrer Konstitution ganz dem Natriumazetessigester, dem Hantzsch[3]) die Formel II zuerteilt.

Dann sei auf die von Weinland und Herz[4]) (1913) beschriebenen Di- und Trisalizylatoferriate hingewiesen; in ihnen ist das Eisen Zentrum negativer komplexer Ionen:

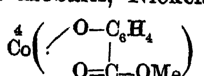


Disalizylatoferriate
K-Salz, dunkelkupferrot

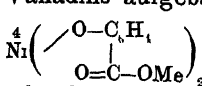


Trisalizylatoferriate
K-Salz ziegelrot

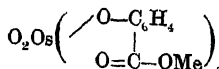
Ganz analog sind die von Barbieri[5]) dargestellten Salizylsäureverbindungen des Kobalts, Nickels, Osmiums und Vanadins aufgebaut:



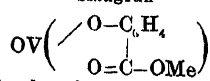
Disalizylatokobaltoate
rosafarben



Disalizylatonickeloate
blaugrün



Disalizylatoosmylate
rotbraun



Disalizylatovanadylate

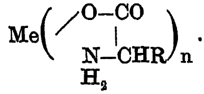
Möglicherweise müssen wir in den Osmyl- und Vanadylsalzen die Radikale OsO_2 und VO, und nicht etwa die Metalle Os und V, als Koordinationszentren ansehen.

e) Innere Komplexsalze der Aminosäuren[6]).

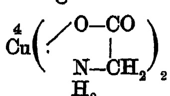
Wie sich aus den Untersuchungen von Ley[7]) und Tschugaeff[8]) ergibt, ist die Tendenz zur Bildung innerer Komplexsalze der Amino-

[1]) Barbieri, C. **1914**, II, 1427 [2]) P. Pfeiffer, A. **398**, 153, 162 [1913]. [3]) Hantzsch, B. **43**, 3049 [1910]. [4]) Weinland u. Herz, A **400**, 219 [1913]. [5]) Barbieri, C. **1915**, I, 733; **1916**, II, 1011. [6]) Ueber innerkomplexe Salze von Dithiokarbaminsäuren siehe Delépine, C. **1908**, II, 42. [7]) H. Ley, B. **42**, 354 [1909]. [8]) Tschugaeff u Serbin, C. **1911**, I, 638.

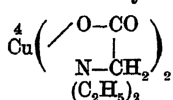
säuren besonders stark ausgeprägt bei den α-Säuren; bei den β-Säuren ist sie weit geringer, bei den γ- und δ-Säuren gleich Null. Diese Tatsache steht in bester Uebereinstimmung mit der allgemeinen, stereochemisch durchaus verständlichen Regel, daß innere Komplexsalze dann besonders stabil sind, wenn sich fünfgliedrige Nebenvalenzringe ausbilden können; solche Fünfringe sind aber gerade bei den inneren Komplexsalzen der α-Aminosäuren vorhanden:



Ob die α-Aminosäuren primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthalten, spielt bei der inneren Komplexsalzbildung keine wesentliche Rolle. So entspricht das Kupfersalz der Diäthylaminoessigsäure in seinen Eigenschaften, vor allem seiner geringen elektrolytischen Dissoziation in wäßriger Lösung, ganz dem Kupfersalz des Glykokolls:

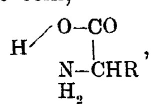


Glykokollkupfer



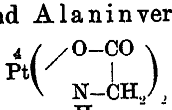
Diäthylglykokollkupfer

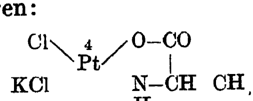
Von Metallen sind bisher Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt, Platin und Chrom in die innerkomplexen Aminosäureverbindungen eingeführt worden. Sollten die freien α-Aminosäuren, wie es meist angenommen wird, ammoniumsalzartig konstituiert sein,

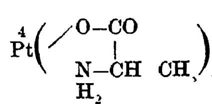


so würde sich diesen Metallen noch der Wasserstoff anschließen

Von einzelnen Verbindungen der Reihe seien zunächst die Glykokoll- und Alaninverbindungen:

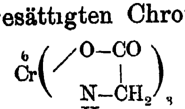




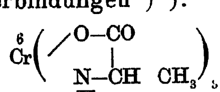


erwähnt; sie entstehen aus Glykokoll resp. α-Alanin und Kaliumchloroplatoat [1]).

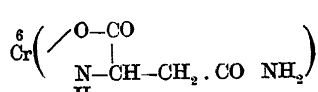
Läßt man α-Aminosäuren in der Siedehitze auf Purpureochromchlorid $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ einwirken, so bilden sich die sehr stabilen, koordinativ gesättigten Chromverbindungen [1]) [2]):



rot



rosarot



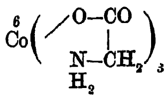
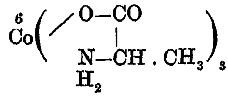
violettrosafarben

---

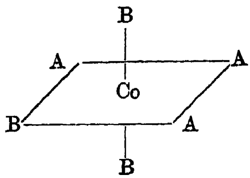
1) Ley u. Ficken, B. 45, 377 [1912]. 2) Tschugaeff u. Serbin, C. 1911, I, 638.

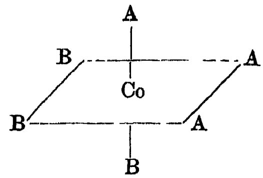
Ammoniak und Kalilauge greifen diese Chromkomplexe erst bei höherer Temperatur an.

Die ganz entsprechend konstituierten Glykokoll- und Alaninverbindungen des Kobalts[1]):

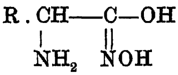

und


sind deshalb besonders interessant, weil sie nach Ley und Winkler in zwei stereoisomeren Formen auftreten, einer violetten und einer roten, die so stabil sind, daß sie sich in konz. Schwefelsäure ohne Umlagerung lösen. Diese Isomerie steht in guter Uebereinstimmung mit dem Wernerschen Oktaederschema komplexer Kobaltsalze, welches gerade für Verbindungen des Typus $[CoA_3B_3]$ zwei isomere Formen voraussehen läßt:





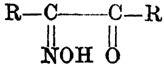
Weitere innere Komplexsalze leiten sich von der Hydrazinkarbonsäure $NH_2 \cdot NH \cdot COOH$[2]) und von den Aminohydroximsäuren[3])



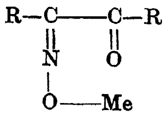
ab. Die Salze der Aminosulfonsäure[2]) $H_2N \cdot SO_2OH$ haben normale Eigenschaften.

f) Innere Komplexsalze der Oxime.

Von den inneren Komplexsalzen der Oxime seien zunächst solche erwähnt, bei denen das Metall nebenvalenzartig an Karbonylsauerstoff gebunden ist. Derartige Verbindungen leiten sich nach Tschugaeff[4]) vor allem von den Isonitrosoketonen



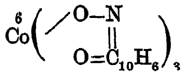
ab; es kommt ihnen die allgemeine Formel



---

[1]) Ley u. Winkler, B 42, 3894 [1909], 45, 372 [1912]. [2]) Callegari, C. 1906, II, 1118. [3]) Ley u. Männchen, B. 46, 751 [1913]. [4]) Tschugaeff, J. pr. [2] 75, 153 [1907]; 76, 88 [1907].

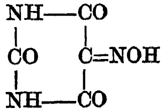
zu. Am bekanntesten sind wohl die inneren Komplexsalze des Nitroso-β-naphtols, von denen das Kobaltisalz



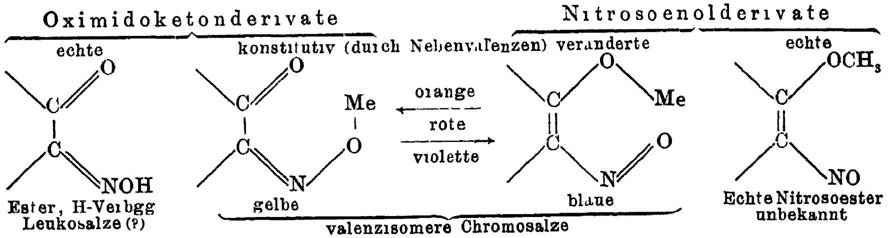
wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, eine Rolle in der analytischen Chemie spielt.

Die beizenziehenden Eigenschaften der Isonitrosoketone sind nach Tschugaeff[1]) und Werner[2]) auf die Entstehung solcher innerer Komplexsalze zurückzuführen.

Innere Komplexsalzbildung spielt nach Hantzsch[3]) auch eine wesentliche Rolle bei den eigenartigen Isomerieerscheinungen der Salze der Violursäure



und verwandter ringförmig konstituierter Oximidoketone. Diese Salze können die verschiedenartigsten Farben besitzen, sie sind also pantochrom; außerdem kann aber auch ein und dasselbe Salz in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen auftreten (Erscheinung der Chromotropie). Hantzsch glaubt die von ihm beobachteten Farbenerscheinungen durch folgende Bilder wiedergeben zu können; doch sieht er sie nicht als definitive an:

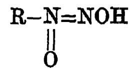


Die Versuche von Hantzsch sind später von Lifschitz[4]) wesentlich ergänzt worden. Lifschitz hat unter anderem die elektrische Leitfähigkeit einer Reihe farbiger Alkalisalze der Diphenylviolursäure, Diphenylthioviolursäure und Dimethylviolursäure, ferner der Aethylnitrolsäure, des Oximidodiketohydrindens und des Nitrosoresorzinmonomethyläthers in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt.

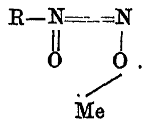
---

[1]) Tschugaeff, J. pr [2] **75**, 153 [1907], **76**, 88 [1907]. [2]) Werner, B **41**, 1062 [1908]. [3]) Hantzsch u. Robison, B **43**, 45 [1910], Hantzsch u Heilbron, ebenda 68, Hantzsch, ebenda 82 [4]) J. Lifschitz, Ph. Ch **87**, 562 [1914]; B. **46**, 3233 [1913]; siehe auch Lifschitz u. Beck, Helv. chim. Acta **2**, 133 [1919]; C. **1919**, I, 815

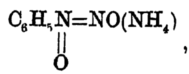
In den von Baudisch[1]) untersuchten inneren Komplexsalzen der Nitrosophenylhydroxylamine



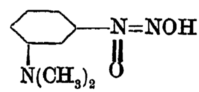
ist das Metallatom nebenvalenzartig an den Sauerstoff der N=O-Gruppe gebunden:



Diese Salze sind zum Teil recht schwer löslich in Wasser, so daß sie sich gut zur quantitativen Bestimmung der betreffenden Metalle und zu deren Trennung von den übrigen Metallen eignen. Das „Kupferron" des Handels ist das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins:

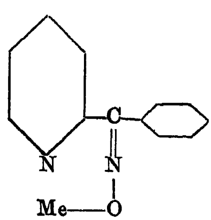


es dient zur quantitativen Bestimmung des Kupfers und Eisens. Sehr charakteristische innere Komplexsalze leiten sich vom m-Dimethylamino-nitrosophenylhydroxylamin

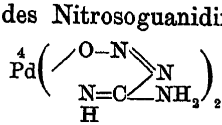


ab; man kennt solche mit Nickel, Kobalt, Eisen und den seltenen Erdmetallen, das Kupfersalz ist zeisiggrün gefärbt, das Eisensalz braunschwarz mit violettem Schimmer.

Nebenvalenzbindungen zwischen Metall und Stickstoff sind in den inneren Komplexsalzen des α-Oxims vom α-Benzoylpyridin[2]).



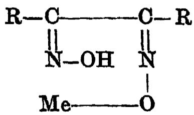
und in dem Palladiumsalz des Nitrosoguanidins[2]):



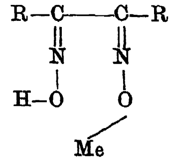
anzunehmen. Zweifelhaft ist noch, ob das Gleiche auch für die zahlreichen Komplexverbindungen der Dioxime der 1,2-Diketone gilt oder ob

[1]) O. Baudisch, Ch. Z. 33, 1298 [1909]; Baudisch u. Rom, B. 49, 203 [1916].
[2]) Tschugaeff, B 39, 3382 [1906].

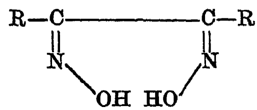
bei diesen das Metallatom nebenvalenzartig an den Sauerstoff des zweiten Oximrestes gebunden ist:



oder

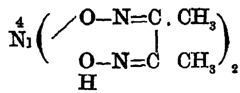


Nach Tschugaeff[1]) geben von den stereoisomeren Formen der Dioxime nur die α-Formen, denen nach dem Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung die Synkonfiguration

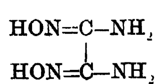


zukommt, mit den Metallen Kupfer, Nickel, Kobalt, Platin, Palladium und Eisen innere Komplexsalze. Von diesen seien einige wenige herausgegriffen.

Analytisch wichtig ist die in Wasser fast unlösliche, scharlachrot gefärbte Nickelverbindung des Dimethylglyoxims:

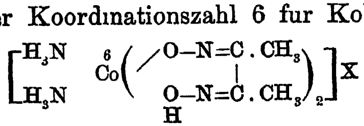


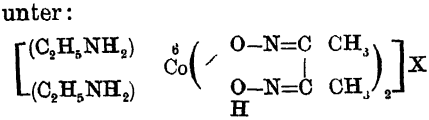
Die ganz analog zusammengesetzte Nickelverbindung des Methylglyoxims tritt in einer labilen dunkelroten und einer stabilen orangefarbenen Form auf. Glyoxim selbst gibt ein gelborangefarbenes komplexes Nickelsalz; Oxalendiamidoxim



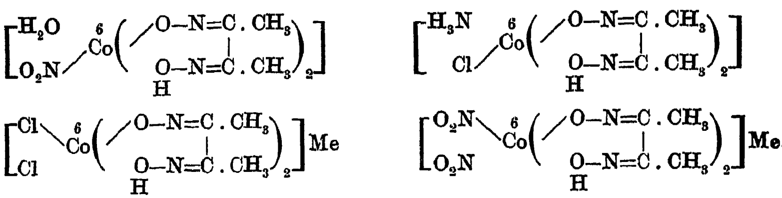
ein orangerotes.

Von besonderem Interesse fur den Ausbau der Chemie der Kobaltiake sind die von Tschugaeff[1]) beschriebenen und eingehend untersuchten innerkomplexen Dioximkobaltisalze, die in ihrem positiven resp. negativen oder auch neutralen Komplex noch Ammoniak- oder Aminmoleküle enthalten. Wie die folgenden Beispiele zeigen, ordnen sie sich zwanglos der Koordinationszahl 6 fur Kobalt unter:



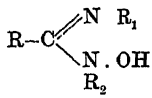
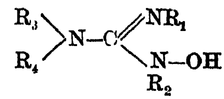


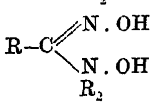
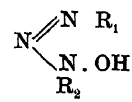
[1]) Tschugaeff, Z. a. Ch. **46**, 144 [1905]; B. **41**, 1678, 2226 [1908]; C. **1910**, I, 420; **1911**, I, 870; Tschugaeff u Spiro, B. **41**, 2219 [1908] Siehe auch Atack, C. **1913**, II, 1307, der ein Alkali- und Cyankalium-beständiges Nickelsalz des γ-Benzildioxims beschreibt.

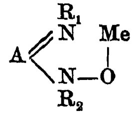


g) Innere Komplexsalze der Amidine und verwandter Verbindungen.

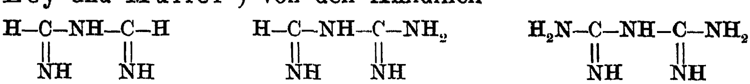
Nach Ley und Krafft[1]) fallen die Kupfer- und Nickelsalze der Oxyamidine und verwandter Verbindungen:

Oxyamidine  Oxyguanidine 

Oxyamidoxime  Azohydroxyamide 

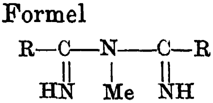
durch ihre abnormen Farben auf, indem die Kupfersalze braun bis braunrot, die Nickelsalze (in der Oxyamidinreihe) durchweg gelb gefärbt sind. Da diese Salze außerdem eine äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, so ist an ihrer inneren Komplexnatur nicht zu zweifeln. Als Konstitutionssymbol mag die Formel  gelten.

Weitere innere Komplexsalze (mit Kupfer und Nickel) leiten sich nach Ley und Müller[2]) von den Amidinen



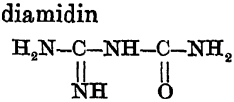
Biformamidid Guanylformamidid Biguanid

ab; Ley zieht für sie die Formel

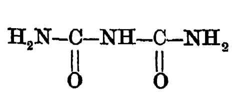


in Betracht.

Vom Biguanid kommen wir durch Ersatz der C=NH-Reste durch Karbonyle zu dem Dicyandiamidin

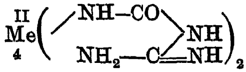


und dem wichtigen Biuret



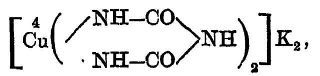
[1]) Ley u. Krafft, B. 40, 697 [1907]. [2]) Ley u. F. Müller, B. 40, 2950 [1907].

Von den innerkomplexen Dicyandiamidinsalzen, denen Tschugaeff[1]) (1907) die Formel

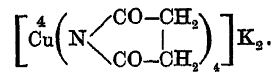


zuerteilt, zeichnet sich das gelbbraune Nickelsalz durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus; Großmann und Schück[2]) haben daher Dicyandiamidin als spezifisches Nickelreagens empfohlen (1906); mit Hilfe dieser Verbindung kann man Nickel bequem von Kobalt, Zink, Eisen und Aluminium trennen.

Das wichtigste innere Komplexsalz des Biurets ist die Kupferkaliumverbindung:



auf deren Bildung die charakteristische Reaktion des Biurets mit Kupferhydroxyd und Alkali zurückzuführen ist. Tschugaeff[1]) vergleicht dieses Salz in seiner Konstitution mit der Sukzinimidverbindung:



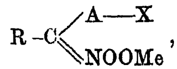
Anhangsweise sei noch auf eine Arbeit von K. A. Hofmann und Ehrhardt[3]) über Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Mangansalze der Oxaminsäure, des Oxamids, des Semioxamazids, des Oxalylhydrazids, des Hydroxyloxamids, der Oxalylhydroxamsäure und des Formoxims hingewiesen. Von den Oxalsäurederivaten hat Oxaminsäure die geringste, Oxalylhydrazid die höchste Fähigkeit zur Bildung innerer Komplexsalze, so daß die Zahl der Amid- resp. Imidgruppen die Tendenz zur inneren Komplexsalzbildung stark begünstigt. Parallel mit der Verstärkung der Nebenvalenzabsättigung geht bei den Kupfersalzen eine Verschiebung der Farbe von Blau durch Violett und Rosa nach Braun, bei den Nickelsalzen eine solche von Grün nach Orangegelb. Die Amid- und Imidgruppen betätigen Nebenvalenzen gegen Kupfer und Nickel, nicht aber gegen Eisen und Mangan; zur Komplexbindung des Eisens bedarf es der =N—O-Gruppe des Hydroxylamins.

h) Innere Komplexsalze der Nitronsäuren.

Hantzsch[4]) hat in mehreren Arbeiten eingehend die Lichtabsorption der Salze der Nitrokörper, der sog. nitronsauren Salze, untersucht. Er kommt zu dem Resultat, daß sich die gewöhnlichen nitronsauren Salze $\frac{R}{R}\!>\!C{=}NOOMe$ in ihrer Lichtabsorption wesentlich von denen unterscheiden,

[1]) Tschugaeff, B. 40, 1975 [1907]. [2]) Großmann u. Schück, B. 39, 3356 [1906]. [3]) K. A. Hofmann u. Ehrhardt, B. 46, 1457 [1913]. [4]) Siehe vor allem Hantzsch u. Hein, B. 52, 493 [1919].

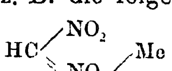
die einen negativen Rest X im Molekül enthalten. Die einfache Azinitrogruppe absorbiert schwach und allgemein, die Azinitrogruppe in den negativ substituierten Salzen sehr stark, selektiv und in großer Verdünnung. Es kommt daher für die nitronsauren Salze der allgemeinen Formel $R{-}C{<}^{A-X}_{NOOMe}$, — falls man überhaupt den charakteristischen Unterschied in der Absorption strukturchemisch ausdrücken will —, kaum eine andere Formel als die folgende in Betracht:



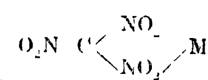
in welcher der Rest X nebenvalenzartig an das Metallatom gebunden ist (Konjunktionsformel).

Der Rest X kann eine Nitrogruppe, ein Ketorest, ein Cyanrest, ein Phenylrest usw. sein; sind mehrere solche Reste X im Molekül vorhanden, so beteiligt sich, wie vergleichende Absorptionsmessungen gezeigt haben, immer nur einer an der „Konjunktion". Auf die relative Stellung des Restes X zur Nitronsäuregruppe kommt es merkwürdigerweise bei dieser Nebenvalenzabsättigung gar nicht an. Hierin liegt ein charakteristischer Unterschied zwischen den negativ substituierten nitronsauren Salzen und den bisher besprochenen „typischen" inneren Komplexsalzen, bei denen fast ausnahmslos die Möglichkeit der inneren Komplexsalzbildung an die Entstehung fünf- oder sechsgliedriger Nebenvalenzringe geknüpft ist. Eine genaue Untersuchung der elektrolytischen Dissoziation nitronsaurer Salze wäre daher von großem Interesse.

Einfache nitronsaure Salze mit nebenvalenzartig gebundenem Metallatom sind z. B. die folgenden:

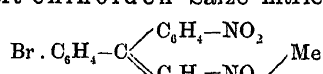


Salze des Dinitromethans

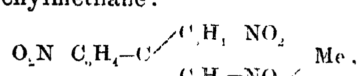


Salze des Trinitromethans

Diese Verbindungen sind gelb gefärbt. Tiefe Farben zeigen die konjugiert-chinoiden Salze nitrierter Triphenylmethane:

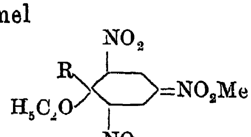


violett



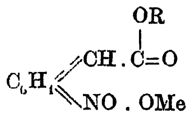
violett

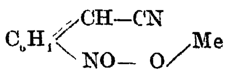
sie stehen in ihrem ganzen optischen Verhalten den Salzen des Di- und Trinitrophenylmalonsäureesters, den Salzen des Dinitrophenylessigesters und den Salzen der Formel



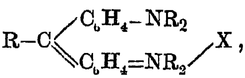
außerordentlich nahe. In all' diesen Fällen ist nur eine Nitrogruppe

mit dem Radikal $=NO_2Me$ konjugiert, also an der Bildung des typischen Chromophors beteiligt. Violett gefärbte Salze leiten sich ferner von den Nitrophenylessigestern[1]) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$ COOR und von den o-, m- und p-Nitrobenzylcyaniden[2]) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ ab; in ihnen findet Konjunktion zwischen dem an den Nitronsäurerest gebundenen Metallatom und einer Karbonyl- resp. einer Cyangruppe statt:





Ganz entsprechende Konjunktionsformeln, in denen ein negativer Rest X an zwei Aminogruppen gebunden ist:

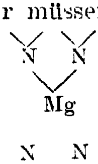


sind neuerdings von Hantzsch[3]) für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe aufgestellt worden.

i) Chlorophyll und Blutfarbstoff.

Zu den inneren Komplexsalzen gehören auch, wohl als wichtigste Verbindungen, das Chlorophyll und der Blutfarbstoff.

Chlorophyll ist nach Willstätter[4]) eine innerkomplexe Verbindung des Magnesiums, in der die beiden Hauptvalenzen, wie auch zwei Nebenvalenzen des Metallatoms durch Stickstoffatome abgesättigt sind; diese gehören vier Pyrrolringen an, deren gegenseitige Verknüpfung noch nicht völlig erschlossen ist. Wir müssen uns also vorläufig mit dem Symbol



begnügen.

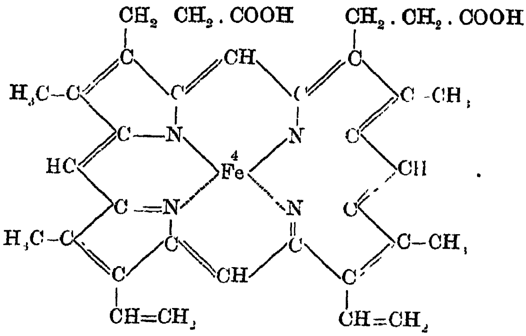
Während die innere Komplexbindung im Chlorophyll durchaus alkalistabil ist, so daß man den Farbstoff mit Alkali selbst auf 230° erwärmen kann, ohne daß Magnesium herausgenommen wird, spalten schon sehr schwache organische Säuren Magnesium ab. Auch gegen Kohlensäure ist das Chlorophyllmolekül sehr empfindlich; auf die Wichtigkeit dieser Tatsache für das Verständnis des Assimilationsvorgangs hat Willstätter[5]) hingewiesen.

---

[1]) Opolski u. Zwislocki, B. 49, 1606 [1916]. [2]) Lifschitz u. Jenner, B. 48, 1730 [1915]. [3]) Hantzsch, B. 52, 515 [1919]. [4]) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913. [5]) Willstätter u. Stoll, B. 50, 1791 [1917].

Der Blutfarbstoff, resp. seine Farbstoffkomponente, das Hämochromogen, ist eine innerkomplexe Verbindung des zweiwertigen Eisens; auch beim Hämochromogen ist das Metallatom mit zwei Hauptvalenzen und zwei Nebenvalenzen an Stickstoffatome gebunden, auch hier gehören diese Stickstoffatome vier Pyrrolringen an.

Ein definitives Konstitutionsbild läßt sich für das Hämochromogen ebensowenig wie für das Chlorophyll aufstellen [1]); doch vermag die folgende, etwas modifizierte Küster'sche Formel, die recht symmetrisch gebaut ist, die meisten Eigenschaften des Hämochromogens ausgezeichnet zu erklären; auch gibt sie ein gutes Bild von der innerkomplexen Bindung des Eisens:



[1]) W. Kuster, H. 82, 463 [1912]; 88, 377 [1914]

III. Rein organische Molekülverbindungen.

Da wohl jede organische Verbindung einen mehr oder weniger großen Betrag an Restaffinität (freier Affinität) besitzt, also mehr oder weniger ungesättigt ist, so folgt ohne weiteres, daß die Schar der rein organischen Molekülverbindungen eine ganz gewaltige sein muß. In der Tat läßt sich eine geradezu unbegrenzte Zahl derartiger Verbindungen im festen Zustand darstellen; doch hat die Erfahrung gezeigt, daß die Größe der Restaffinitäten nicht der einzige maßgebende Faktor bei der Bildung der Molekülverbindungen ist. Mehrfach findet man, daß von nah verwandten Verbindungen gerade diejenige mit dem relativ größten Betrag an Restaffinität im Gegensatz zu den übrigen mit einer bestimmten zweiten Verbindung kein festes Additionsprodukt gibt. Die Restaffinitäten müssen also in einer bestimmten Art und Weise aufeinander abgestimmt sein, damit es zu einer Vereinigung der Komponenten (im festen Zustand) kommt. Ueber dieses „Abgestimmtsein" wissen wir aber noch recht wenig, so daß es im allgemeinen noch nicht möglich ist, vorauszusagen, ob eine gesuchte Molekülverbindung existiert oder nicht, und wie groß etwa ihre Stabilität ist.

Sehr ausgedehnte vergleichende Studien über die Existenz und Beständigkeit rein organischer Molekulverbindungen verdanken wir Kremann und seinen Mitarbeitern[1]). Sie haben möglichst vollständige Schmelzdiagramme von Gemischen der Komponenten aufgenommen, so daß sich die etwaige Nichtexistenz einer bestimmten Kombination einwandfrei feststellen ließ. Auch konnte aus der Art der Abflachung des Maximums im domförmigen Teil der Kurve — bei Zusatz und bei Abwesenheit

---

[1]) R. Kremann, M. **25**, 1215, 1271, 1311 [1904], **27**, 91 [1906]; mit O. Rodinis, ebenda 125; mit R. Ehrlich, **28**, 831 [1907]; **31**, 203, 843, 855 [1910]; **32**, 609 [1911]; mit E Janetzki, **33**, 1055 [1912]; mit Georg Grasser, **37**, 723, 761 [1916]; mit W. Csanyi, ebenda 755; mit B. Petritschek, **38**, 385, 405 [1917]; mit M. Wenzig, ebenda 479; mit Alois Auer, **39**, 441 [1918]; mit W Strohschneider, ebenda 505; mit L Zechner, ebenda 777, 807; mit R. Schadinger, ebenda 833; **40**, 35 [1919]; mit Otto Wlk, ebenda 57, 205, 237; mit Otfried Haas, ebenda 155, 189; mit H. Marktl, **41**, 1, 43 [1920]; mit F. Slovak, ebenda 5, 23; vgl auch Ch. Z. **44**, 248 [1920]

eines inerten Stoffes — auf die mehr oder weniger weitgehende Dissoziation der Molekülverbindung im geschmolzenen Zustand geschlossen werden.

Nach den Untersuchungen von Kremann vereinigt sich von den drei isomeren Nitrophenolen gerade das sauerste, das o-Nitrophenol, weder mit Anilin und den drei Phenylendiaminen, noch mit α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Harnstoff, Azetamid und Benzamid, während m- und p-Nitrophenol mit diesen Stoffen wohl-definierte Additionsprodukte geben. Ebenso erweist sich o-Nitrophenol, im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren, als indifferent gegen Naphtalin, α-Naphtylamin und β-Naphtylamin.

Kremann und Grasser[1]) kommen 1917 zu folgender allgemeinen Auffassung über die Bildung organischer Molekülverbindungen (der aromatischen Reihe), die hier kurz wiedergegeben sei:

Maßgebend für die Neigung heteropolarer Derivate des Benzols[2]), im festen Zustand Verbindungen untereinander einzugehen, ist in erster Linie der gegenseitige Unterschied der Restaffinitäten. Wird der „Schwellenwert" dieses Unterschieds nicht erheblich überschritten, so tritt der Einfluß der Stellung der Substituenten hervor, und zwar wirkt steigende Asymmetrie in der Stellung der Substituenten der Betätigung der vorhandenen Restaffinitäten in steigendem Maße entgegen (sterische Valenzbehinderung). Verfasser unterscheiden folgende drei Typen im Verhalten organischer Verbindungen gegeneinander:

A. Der Unterschied der Restaffinitäten ist zu klein, als daß es zur Bildung resp. Abscheidung von Molekülverbindungen im festen Zustand kommen kann. Beispiel: Verhalten des Benzols gegen die drei Dinitrobenzole

B. Der Unterschied der Restaffinitäten ist groß genug zur Bildung von Molekülverbindungen; aber der Einfluß der „sterischen Valenzbehinderung" ist von gleicher Größenordnung, so daß die Stellung der Substituenten im Molekül darüber entscheidet, welcher Einfluß uberwiegt Beispiel: Verhalten der isomeren Dinitrobenzole gegen Naphtalin und die Naphtylamine (siehe oben).

C. Der Unterschied der Restaffinitäten ist so groß, daß der Einfluß der Valenzbehinderung ganz überdeckt wird und bei allen Isomeren feste Verbindungen mit der zweiten Komponente auftreten

Ob sich diese Betrachtungen von Kremann und Grasser als Grundlage zum tieferen Eindringen in das schwierige Gebiet der Lehre von der Natur der Nebenvalenzen eignen, muß die weitere Erfahrung zeigen

Ueber die Konstitution der rein organischen Molekülverbindungen, also über die Art und Weise der gegenseitigen Bindung ihrer Komponenten, sind wir im allgemeinen wenig orientiert, jedenfalls viel weniger

---

[1]) Kremann u Grasser, M. 37, 723, 761 [1916]. [2]) Heteropolare Derivate des Benzols sind z B. Kohlenwasserstoffe und Nitrokörper, Amine und Nitrokörper, Amine und Phenole usw

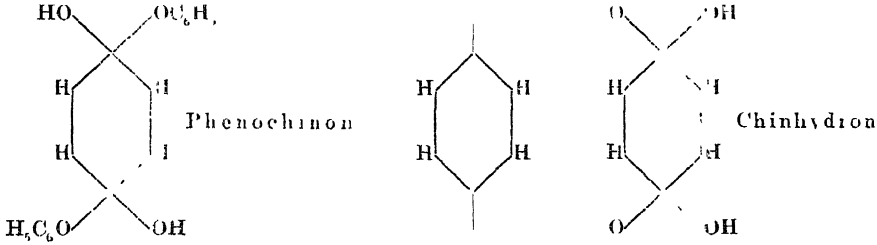
als über die Konstitution der anorganisch-organischen Additionsprodukte. Nur zwei große Gruppen rein organischer Molekülverbindungen können wir als weitgehend aufgeklärt betrachten, die Chinhydrone und die Vereinigungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und aromatischen Aminen. Diese beiden Verbindungsklassen sollen daher eingehend besprochen werden; die übrigen organischen Molekülverbindungen, von denen meist nur die Zusammensetzung bekannt ist, wollen wir, unter Beifügung kurzer Erläuterungen, in einem dritten Abschnitt tabellarisch zusammenfassen.

1. Die Chinhydrone.

a) Theorie der Chinhydrone.

Die Frage nach der Konstitution der Chinhydrone hat die Chemiker schon seit langer Zeit beschäftigt. Kekulé gab 1866 in seinem Lehrbuch der organischen Chemie[1]) für das 1844 von Wöhler entdeckte, grüne, metallisch glänzende Chinhydron, welches sich durch Anlagerung von 1 Mol. Chinon an 1 Mol. Hydrochinon bildet, die Konstitutionsformel $HO \cdot C_6H_4—O—O—C_6H_4 \cdot OH$ an; doch zeigte 1882 Nietzki[2]), daß diese Formel nicht aufrecht erhalten werden kann, da das von Wichelhaus zuerst beschriebene, von Hesse 1880 in seiner empirischen Zusammensetzung aufgeklärte, dem Chinhydron nahe verwandte Phenochinon $C_6H_4O_2, 2\,C_6H_5OH$ eine entsprechende Formulierung nicht zuläßt. Nietzki äußerte sich dahin, daß eine befriedigende Formel im Sinne der Strukturchemie augenblicklich nicht aufgestellt werden könne.

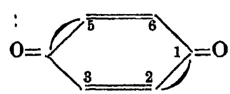
1895 kam die Frage nach der Konstitution des Chinhydrons und seiner Verwandten dadurch in eine neue Phase, daß Jackson und Oenslager[3]) diesen Verbindungen eine hemiazetalartige Konstitution zuschrieben, also annahmen, daß sich die Phenolmoleküle an die Ketogruppen der chinoiden Komponente unter Aufrichtung der Karbonylsauerstoffatome addieren:



[1]) Kekulé, Lehrb. organ. Chemie Bd III, S. 97. [2]) Nietzki, A. **215**, 137 [1882]. [3]) Jackson u. Oenslager, B. **28**, 1614 [1895], Am. **18**, 1 [1896]; C **1896**, I, 476.

Mit diesen Formeln steht nach Jackson und Oenslager in gutem Einklang, daß die Chinhydrone — nach den damaligen Kenntnissen — auf 1 Mol. Chinon 1 Mol. eines zweiwertigen, resp. 2 Mol. eines einwertigen Phenols enthalten, daß ferner keine Chinhydrone mit Phenoläthern existieren (solche sind aber später aufgefunden worden). Auch die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten vermochte die Hemiazetaltheorie einigermaßen zu erklären; den schwierigsten Punkt aber bildete für sie, wie Jackson und Oenslager selbst erkannten, die tiefe Färbung der Chinhydrone.

Neun Jahre später griff Posner[1]) das Problem der Chinhydronkonstitution von neuem auf. Posner diskutierte die Chinonformel vom Standpunkt der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen aus und kam zu dem Resultat, daß Anlagerungen von Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff an Chinone

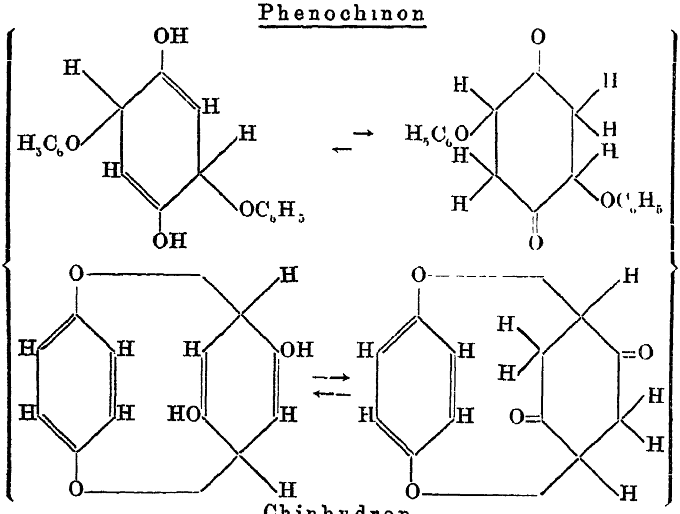


so erfolgen, daß die Wasserstoffatome an die Sauerstoffatome, die Reste an die doppelten Bindungen bei 3 und 6 treten.

Es ergaben sich so für Chinhydron und Phenochinon, diese typischen Repräsentanten der Chinhydrone, die folgenden Formeln, die nach Posner alle Anforderungen ebenso gut erfüllen, wie die Jackson-Oenslagerschen, aber den Vorzug haben, daß sie die tiefe Farbe der Chinhydrone angeblich ungezwungener erklären:

Phenochinon

Enol-formen



Keto-formen

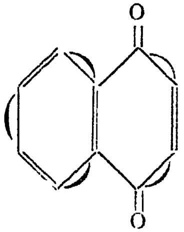
Chinhydron

[1]) Posner, A 336, 85 [1904]

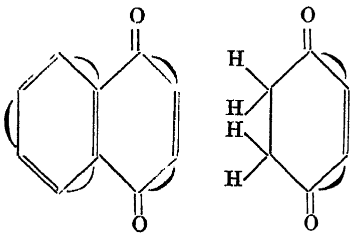
Bei dem heutigen Stand der Chromophortheorie bleibt aber — entgegen der Ansicht Posners — die tiefe Farbe der Chinhydrone bei dieser Formulierung ganz rätselhaft; auch die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten, schon durch sogenannte indifferente Lösungsmittel, läßt sich schwer mit der Posner'schen Theorie in Einklang bringen.

Erst in neuerer Zeit ist durch Urban [1]), Willstätter und Piccard [2]), Kurt H. Meyer [3]), Schlenk [4]), Haakh [5]) und Pfeiffer [6]) mehr Licht in die strittige Frage nach der Konstitution der Chinhydrone gekommen. Diese Forscher sind sämtlich der Ansicht, daß die Chinhydrone nicht zu den reinen Valenzverbindungen gehören, daß wir es hier vielmehr mit charakteristischen Molekülverbindungen zu tun haben.

Den Ausgangspunkt der Urban'schen Betrachtungen (1907) bilden die Chinhydrone des Naphtochinons. Da nach der Formel



die Partialvalenzen dieses Chinons nur von den Sauerstoffatomen und nicht auch von den Kohlenstoffatomen des chinoiden Rings ausgehen, so kann nach ihm für die Chinhydrone des Naphtochinons eine normale Valenzformel nicht in Betracht kommen, sie müssen Partialvalenzverbindungen etwa der Formel

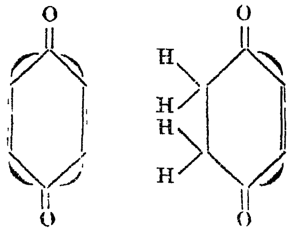


Chinhydron aus Naphtochinon und Hydrochinon

sein; damit ist aber für das gewöhnliche Chinhydron ohne weiteres die entsprechende Formel

---

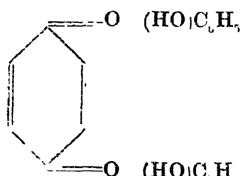
[1]) Urban, M 28, 299 [1907]. [2]) Willstätter u. Piccard, B 41, 1458 [1908]. [3]) K. H. Meyer, B 42,1149 [1909]; 43, 157 [1910]; siehe auch B 41, 2568 [1908]. [4]) W. Schlenk, A. 363, 313 [1908]; 368, 271, 277, 295 [1909] [5]) H Haakh, B. 42, 4594 [1909]; J. pr [2] 82, 546 [1910] [6]) P. Pfeiffer, A 404, 1 [1914]; 412, 253



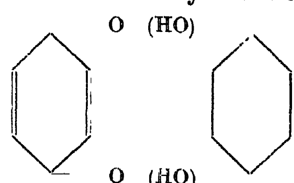
gewöhnl. Chinhydron

gegeben. Urban hat so zum ersten Male für die Chinhydrone Formulierungen aufgestellt, deren Grundlage nicht mehr die reine Valenzlehre bildet.

Willstätter und Piccard (1908) wurden durch die Untersuchung des Wurster'schen Rots veranlaßt, sich mit dem Problem der Konstitution der Chinhydrone zu befassen. Auch für sie besteht kein Zweifel, daß bei den Chinhydronen die Komponenten durch Partialvalenzen aneinander gebunden sind. Von der Ansicht ausgehend, daß die Chinone Residualaffinität an den Ketosauerstoffatomen, die Phenole solche an den Hydroxylgruppen besitzen, stellen sie für Phenochinon und Chinhydron die Formeln



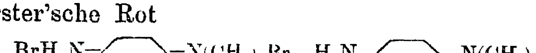
Phenochinon



Chinhydron

auf.

Das Wurster'sche Rot

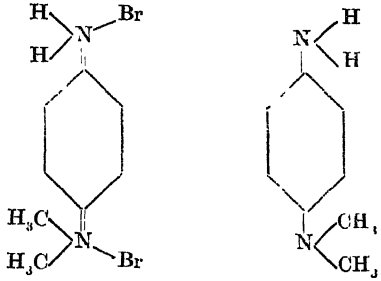


ist nach Willstätter und Piccard[1]) der Repräsentant einer ganzen Klasse von Verbindungen, die als merichinoide Substanzen bezeichnet werden. Diese Vereinigungen von Chinonimoniumsalzen mit aromatischen Aminen seien den Chinhydronen wohl in ihrer Zusammensetzung, jedoch nicht konstitutionell, streng analog Ein experimenteller Unterschied bestehe darin, daß sich die Wurster'schen Salze in Wasser ohne merkliche Dissoziation in ihre Komponenten lösen, während die Chinhydrone durch Lösungsmittel sehr leicht zerlegt werden. Willstätter und Piccard nehmen nun an, daß die Beständigkeit der merichinoiden Salze darauf zurückzuführen ist, daß ihre Komponenten zu einem Gebilde von eigentümlich ausgeglichenem Zustand miteinander verbunden sind, den sie mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen. Im Gegensatz dazu soll bei den Chinhydronen dieser ausgeglichene Zustand nicht vorhanden sein

---

[1]) Siehe hierzu auch Kehrmann, B. 38, 3777 [1905]

Das Wurster'sche Rot wird von ihnen folgendermaßen formuliert:



Die Willstätter-Piccard'schen Formeln wurden von Schlenk 1909 einer Kritik unterzogen. Auch Schlenk ist der Ansicht, daß die Chinhydrone typische Molekülverbindungen sind, aber er hält die in diesen Körpern wirksamen Kräfte für Funktionen des Gesamtmoleküls Er erblickt in den Kohlenwasserstoffpikraten vollständige Analoga der Chinhydrone. Entgegen der Auffassung von Willstätter und Piccard, daß die Chinhydrone und die merichinoiden Imoniumsalze konstitutionell verschieden seien, zeigt Schlenk, daß der einzige wesentliche Unterschied zwischen beiden Verbindungsreihen, namlich die verschieden leichte Spaltbarkeit, kein prinzipieller sondern nur ein gradueller ist. Schlenk hat die Klasse der Chinhydrone um mehrere Verbindungsreihen bereichert, er hat vor allem die zwischen den eigentlichen Chinhydronen und den merichinoiden Salzen stehenden tieffarbigen Anlagerungsprodukte von Aminen an Chinone und von Aminen an Chinonimine aufgefunden.

Die Versuche Schlenks, chinhydronartige Substanzen aus Chinonen und Phenoläthern darzustellen, ergaben insoweit ein Resultat, als aus den Komponenten farbige Lösungen resp. Schmelzen erhalten wurden, aus denen sich aber keine kristallisierten Verbindungen isolieren ließen.

Fast gleichzeitig (1909) bemühte sich Haakh, Chinone mit Kohlenwasserstoffen zu Chinhydronen zu vereinigen, um so die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen definitiv aufzuklären. Er fand, daß beim Zusammenschmelzen von Chloranil mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Stilben, Naphtalin, Azenaphten und Azenaphtylen tieffarbige Schmelzen entstehen, deren Farbe jedoch beim Erstarren meist wieder verschwindet; einheitliche feste Verbindungen wurden auch dann nicht erhalten, wenn die Farbe bei gewöhnlicher Temperatur bestehen blieb. Haakh nimmt in einer spateren Arbeit (1911) eine benzoide und eine chinoide Form der Chinone an und leitet die tieffarbigen Additionsprodukte von der chinoiden Form ab.

Kurt H. Meyer (1909 u. 1910) verdanken wir den Nachweis, daß die Chinhydrone und die farbigen Additionsprodukte der Ketone und Chinone mit Säuren und Metallsalzen wesensverwandt und Glieder einer

Gruppe von Molekülverbindungen sind. Er stützt sich bei seinen Ueberlegungen auf die von ihm nachgewiesene Existenz zahlreicher Metallsalzverbindungen der Chinone und einiger farbiger Phenolverbindungen aromatischer Ketone. Auch Kurt H. Meyer hält, wie Schlenk, die Additionstendenz der Chinone für eine Funktion des Gesamtmoleküls, doch glaubt er den Ort der Absättigung am Karbonylsauerstoff suchen zu müssen.

Die Arbeiten von M. M. Richter [1]) über Chinhydrone haben zwar neues experimentelles Material beigebracht, aber die Theorie der Verbindungen — sie werden wieder rein valenzmäßig aufgefaßt — nicht wesentlich gefördert.

Die Pfeiffer'schen Untersuchungen (1914 u. 1916) erbringen einerseits den definitiven Beweis dafür, daß die Chinhydrone wirklich echte Molekülverbindungen sind, andererseits geben sie ein anschauliches Bild von der Art und Weise der gegenseitigen Verknüpfung der Komponenten.

Der Charakter der Chinhydrone als Molekülverbindungen würde dann erwiesen sein, wenn es gelänge, Phenoläther und vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe an Chinone zu typischen Chinhydronen anzulagern. Vorversuche in dieser Richtung waren schon, wie oben erwähnt wurde, von Schlenk und Haakh angestellt worden, die aus Chinonen und Phenoläthern resp aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige Schmelzen erhielten, in denen sicherlich die gewunschten Additionsprodukte enthalten waren. Isoliert wurden diese aber erst von P. Pfeiffer; sie erwiesen sich durch ihre tiefe Farbe und ihre leichte Spaltbarkeit in die Komponenten als echte Chinhydrone. Es seien hier angeführt:

$$C_6Cl_4O_2,\ 2\begin{array}{l}CH\,.\,C_{10}H_6\,.\,OC_2H_5\\ \|\\ CH\,.\,C_{10}H_6\,.\,OC_2H_5\end{array}$$

schwarz, blauer Glanz

$$C_6Br_4O_2,\ 2\begin{array}{l}CH\,.\,C_{10}H_6\,.\,OC_2H_5\\ \|\\ CH\,.\,C_{10}H_6\,.\,OC_2H_5\end{array}$$

schwarz, stark glänzend

$$C_6Cl_4O_2,\ 2\,C_6H_2\,(CH_3)_4$$

leuchtend rote Blättchen

$$C_6Br_4O_2,\ C_6H_2(CH_3)_4$$

rote Nadeln

$$C_6H_2Cl_2O_2,\ 2\,C_6H_2(CH_3)_4$$

orangegelbe Tafeln

Diese Verbindungen enthalten als chinoide Komponente halogenisierte Chinone, als benzoide Komponente Diäthoxydinaphtostilben resp. den Kohlenwasserstoff Durol.

Durch die Entdeckung der neuen Chinhydrone ist aber nicht nur die Natur der Chinhydrone als Molekülverbindungen endgultig festgelegt, sondern darüber hinaus gezeigt, daß die Willstätter-Piccard'schen Formeln abgeändert werden müssen, da ja die Kohlenwasserstoff-Chinhydrone in der benzoiden Komponente keine Hydroxylgruppe enthalten, welche die Bindung der Moleküle übernehmen könnte.

Da nun aromatisch gebundener Wasserstoff für die Verknüpfung der

[1]) M. M Richter, B. 43, 3603 [1910]; 46, 3434 [1913]; siehe hierzu auch Angelo Knorr, B. 44, 1503 [1911].

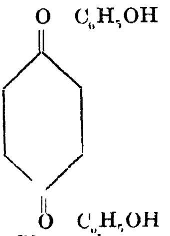
Komponenten ebenfalls nicht in Betracht kommen kann, wie die schön kristallisierten, tieffarbigen Hexamethylbenzolverbindungen

$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ violettbraune Nadeln	$C_6Br_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ violettbraune Nadeln
$C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6(CH_3)_6$ hellrote Kristalle	$C_6H_3ClO_2$, $C_6(CH_3)_6$ orangefarbene Nadeln

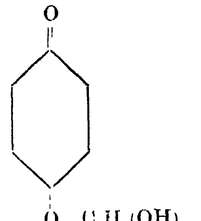
zeigen, die in Farbe und Eigenschaften ganz den obigen Durolverbindungen entsprechen, so bleibt nach Pfeiffer keine andere Wahl als anzunehmen, daß sich die benzoiden Moleküle vermittels ihrer ungesättigten Kohlenstoffatome an die chinoide Komponente binden. Mit dieser Auffassung stimmt sehr gut überein, daß Hexahydrodurol, im Gegensatz zum Durol, keine Farbenreaktionen mit Chinonen gibt. So lost sich Chloranil in Durol blutrot, in Hexahydrodurol aber nur grünstichig gelb, Bromanil in Durol undurchsichtig blutrot, in Hexahydrodurol aber nur gelb.

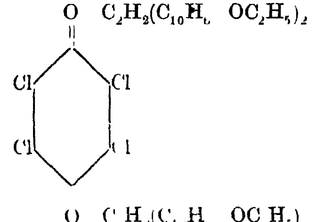
Als Bindestellen der chinoiden Komponente der Chinhydrone müssen wir, in Uebereinstimmung mit der Willstätter-Piccard'schen Annahme, die Karbonylsauerstoffatome ansprechen, zumal wir ja von den halochromen Verbindungen her wissen, daß die Sauerstoffatome der Ketone einen ausgesprochen ungesättigten Charakter haben

Wir kommen zu dem Resultat, daß in den Chinhydronen die Karbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden sind. Berücksichtigt man nun, daß bei fast samtlichen Chinhydronen, einschließlich der Phenoläther- und Kohlenwasserstoffverbindungen, auf 1 Mol Chinon 1 oder 2 Mol. des Benzolderivats kommen, so wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß die Karbonylsauerstoffatome, entsprechend nachstehenden Formeln, je ein benzoides Molekül an sich ketten:

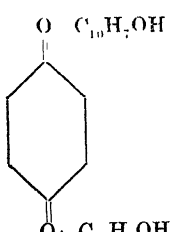


Phenochinon

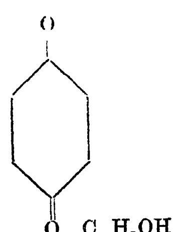

Chinhydron



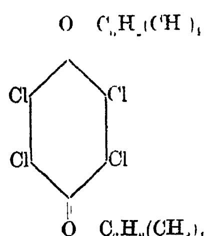
Chloranil + Dimethoxydinaphtostilben



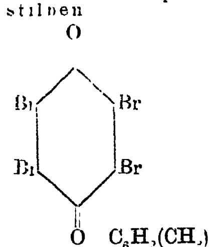
Chinon + α-Naphtol (1 : 2)



Chinon + α-Naphtol (1 : 1)



Chloranil + Durol



Bromanil + Durol

usw.

Diese gegenseitige Bindung von Karbonylsauerstoff und benzoidem Molekül erfolgt so, daß die Nebenvalenzaffinität des Sauerstoffatoms durch ein einheitliches Affinitätsfeld abgesättigt wird, welches von der Gesamtzahl oder jedenfalls der Mehrzahl der ungesättigten Kohlenstoffatome des Benzolderivats gebildet wird.

Es darf wohl als ein wesentlicher Vorzug der Pfeiffer'schen Chinhydrontheorie angesehen werden, daß sie uns erlaubt, die nahen Beziehungen der Chinhydrone sowohl zu den farbigen Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone [1]) wie zu den farbigen Molekülverbindungen der Nitrokörper [2]) auch in den Formeln klar zum Ausdruck zu bringen:

$$\text{Chinhydrone}\begin{cases} R_2C{=}O \cdot C_nH_m \\ R_2C{=}O \quad C_nH_{m-1}\,.\,OH \\ R_2C{=}O \quad C_nH_{n-1}\,.\,NH_2 \end{cases} \qquad \begin{matrix}\text{Molekülverbgg.}\\ \text{der}\\ \text{Nitrokörper}\end{matrix}\begin{cases} R\,.\,NO_2 \quad C_nH_m \\ R\,.\,NO_2 \quad C_nH_{m-1}\,.\,OH \\ R\,.\,NO_2 \quad C_nH_{m-1}\,.\,NH_2 \end{cases}$$

$$\begin{matrix}\text{Halochrome}\\ \text{Systeme}\end{matrix}\begin{cases} R_2C{=}O \quad HX \\ R_2C{=}O \quad MeX. \end{cases}$$

Gewissermaßen im Mittelpunkt des ganzen Systems stehen die Kohlenwasserstoffverbindungen der Chinone resp Ketone. Ersetzen wir in ihnen die Kohlenwasserstoffkomponente durch Metallsalz- bzw. Säuremoleküle, so kommen wir zu den halochromen Verbindungen, führen wir andererseits an Stelle der chinoiden Komponente Nitrokörper ein, so erhalten wir die Verbindungen der letzteren mit Kohlenwasserstoffen. Wir haben so drei große Klassen zusammengehöriger Chromogene, von denen sich durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch auxochrome Hydroxyle und Aminogruppen zahllose weitere Verbindungen ableiten, mit denen ihrerseits eine Reihe von Farbstoffen und Farblacken als intramolekulare Nebenvalenzverbindungen in nahem Zusammenhang stehen.

Den Anschluß all dieser organischen Molekülverbindungen an die entsprechenden anorganischen Körperklassen vermitteln die Metallsalzverbindungen der Ketone, mit welchen, wie die folgende Gegenuberstellung zeigt, zwei der bekanntesten Gruppen anorganischer Verbindungen, die Metalliake und die Doppelsalze, in engster Beziehung stehen [3]):

$$\begin{matrix} R_2C{=}O \\ R_2C{=}O \end{matrix}\; SnCl_4 \qquad \begin{matrix} Am \\ Am \end{matrix}\; SnCl_4 \qquad \begin{matrix} KCl \\ KCl \end{matrix}\; SnCl_4\,.$$

b) Die Farben der Chinhydrone [4]).

Als erste Farbenregel sei folgende erwähnt:

Methylgruppen wirken in der benzoiden Komponente bathochrom, in der chinoiden Komponente hypsochrom.

Daß Methylgruppen im benzoiden Kern die Farbe vertiefen, erkennt

[1]) Die Konstitution dieser Verbindungen ist auf S. 44 erörtert worden [2]) Ueber die Konstitution dieser Verbindungen siehe S 218 ff. [3]) Am = Amin. [4]) Pfeiffer, A. **412**, 257 [1916].

man deutlich an den Farbunterschieden zwischen den Durol- bzw. Xylolverbindungen einerseits und den Hexamethylbenzolverbindungen andererseits:

p-$C_6Cl_4O_2$, $2C_6H_2(CH_3)_4$,	leuchtend rot	p-$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$,	violettbraun
p-$C_6Br_4O_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$,	rot	p-$C_6Br_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$,	dunkelviolettbraun
p-$C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6H_2(CH_3)_4$,	orangerot	p-$C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6(CH_3)_6$,	hellrot
o-$C_6Cl_4O_2$, $C_6H_4(CH_3)_2$,	rot	o-$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$,	grünschwarz.

Die Lösungsfarben der Chinone in aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen diese Gesetzmäßigkeit ebenfalls erkennen. p-Chinon löst sich in Benzol und in p-Xylol mit grünstichig gelber, in geschmolzenem Durol mit rein gelber, in geschmolzenem Hexamethylbenzol aber mit orangegelber Farbe. Beim Chloranil treten die Farbunterschiede noch schärfer hervor. Die Lösung von Chloranil in Benzol ist grünstichig gelb, in Xylol orangestichig gelb, in Durol blutrot und in Hexamethylbenzol sogar violettrot gefärbt.

Die hypsochrome Wirkung der im chinoiden Kern befindlichen Methylgruppen zeigt uns ein Vergleich der Lösungsfarben von p-Chinon und Durochinon. Die Lösungsfarben der beiden Chinone in Benzol, p-Xylol und Durol sind zwar noch identisch, doch treten mit Hexamethylbenzol, Phenol, Anilin und Dimethylanilin Unterschiede in dem Sinne auf, daß die Durochinonlösungen weniger tieffarbig sind als die Chinonlösungen:

0,05 g Chinon bzw. Durochinon in 1/2 ccm Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Chinon	Durochinon
Hexamethylbenzol	orangestichig gelb	rein gelb
Phenol	orange	dunkelgelb
Anilin	blutrot	hellorange
Dimethylanilin	violettrot	orangerot.

Einen ähnlichen Einfluß wie die Methylgruppe üben die Methoxyl- und Hydroxylgruppe auf die Farbenerscheinungen aus. Auch sie wirken, entsprechend der Tatsache, daß die Lösungen der Chinone in Phenolen und Phenoläthern bedeutend tieferfarbig als ihre Lösungen in den entsprechenden Kohlenwasserstoffen sind, im benzoiden Kern stark farbvertiefend. Befinden sie sich im chinoiden Anteil, so ist ihr Einfluß im allgemeinen sehr gering. Eine wesentliche Farbendifferenz, und zwar ganz im erwarteten Sinne, wurde nur bei den Lösungen der Chinone in Dimethylanilin beobachtet. Während sich Chinon in Dimethylanilin mit tief rotvioletter Farbe löst, geben Methoxy- und Oxychinon mit diesem Reagens, bei gleicher Konzentration, tief braunorange Lösungen.

Gerade umgekehrt wie Methyl wirkt Halogen auf die Farbenerscheinungen ein; Halogen erzeugt im chinoiden Kern einen bathochromen, im benzoiden Kern einen hypsochromen Effekt.

Die bathochrome Wirkung der im chinoiden Kern befindlichen Halogenatome läßt sich sehr schön der folgenden Zusammenstellung kristallisierter Chinhydrone entnehmen:

$C_6Cl_4O_2$, $C_6(CH_3)_6$ violettbraun — $C_6H_2Cl_2O_2$, $C_6(CH_3)_6$ hellrot — $C_6H_3ClO_2$, $C_6(CH_3)_6$ orangefarben

$C_6Cl_4O_2$, $2\,C_6H_2(CH_3)_4$ leuchtend rot — $C_6H_2Cl_2O_2$, $2\,C_6H_2(CH_3)_4$. orangegelb

Auch aus einer Gegenüberstellung der Lösungsfarben des Chinons und seiner Halogenderivate ergibt sich die gleiche Gesetzmäßigkeit:

0,01 g chinoide Substanz auf etwa 1/4 ccm Kohlenwasserstoff.

Chinon	Hexamethylbenzol	Stilben	p-p′-Dimethoxystilben	Anisol
Chinon	rein gelb	orangegelb	gelbrot	grünstichig gelb
Monochlorchinon	orangestichig gelb	orangerot	undurchsichtig violett	rein gelb
Dichlorchinon	orange	undurchsichtig blutrot	rein violett	orangegelb
Tetrachlorchinon	blutrot	violettrot	blau	orangerot.

Besonders stark sind die Farbunterschiede der Lösungen der einzelnen Chinone in geschmolzenem Dimethoxystilben.

Für die hypsochrome Wirkung der benzoid gebundenen Halogenatome gibt die folgende Tabelle ein gutes Bild:

0,01 g chinoide Substanz auf etwa 0,5 ccm Anisol, Trichloranisol usw

Chinon	Anisol	Trichloranisol	Tribromanisol
Chinon	gelb	grunstichig gelb	gelb
Monochlorchinon	orangestichig gelb	grunstichig gelb	orangestichig gelb
Dichlorchinon	orange	grunstichig gelb	gelb
Tetrachlorchinon	orangerot	gelb	gelb

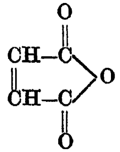
Bei den Farbenreaktionen der Chinone ist besonders auffällig, daß sich die Substituenten ganz verschiedenartig verhalten, je nachdem ob sie sich im benzoiden oder chinoiden Teil des Moleküls befinden; der Gegensatz in der Wirkung der Methyl-, Methoxy- und Oxygruppe einerseits und der Halogenatome andererseits ist ebenfalls recht bemerkenswert.

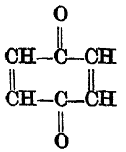
c) Chinhydronartige Verbindungen des Maleinsäureanhydrids und seiner Verwandten.

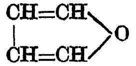
Nach Pfeiffer und Böttler [1]) leiten sich vom Maleinsäureanhydrid und seinen Verwandten farbige Molekulverbindungen ab, die ganz den

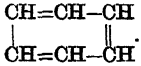
[1]) P. Pfeiffer u. Böttler, B. 51, 1819 [1918].

Charakter von Chinhydronen haben. Diese Tatsache wird einigermaßen verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß Maleinsäureanhydrid in ähnlicher Beziehung zum Furan steht, wie Chinon zum Benzol, also als Chinon des Furans betrachtet werden muß:


Maleinsäureanhydrid


Chinon


Furan

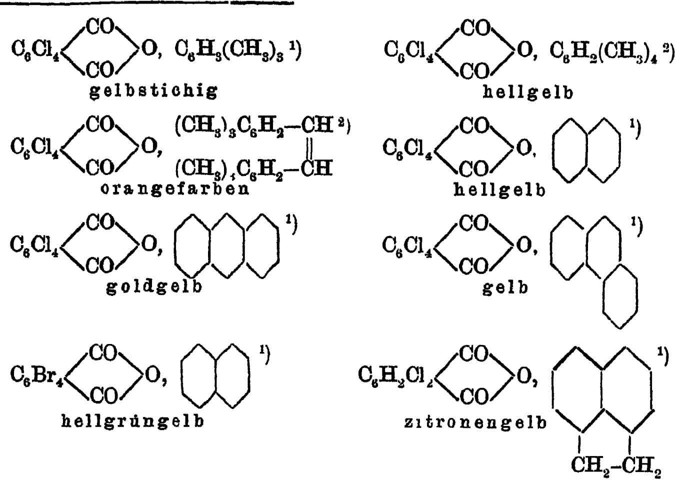

Benzol

Maleinsäureanhydrid selbst, eine bekanntlich völlig farblose Verbindung, löst sich in Benzol, Toluol und Xylol noch ohne jede Farbenreaktion auf; hingegen sind die Schmelzen mit Tetramethylbenzol (Durol), Hexamethylbenzol und Naphtalin schön grünstichig gelb gefärbt; beim Erkalten erstarren sie alle zu farblosen Kristallgemischen, ein Zeichen, daß die gelbe Farbe nicht etwa von einer Zersetzung des Anhydrids herrührt. Mit geschmolzenem Hexamethylstilben (2, 4, 5, 2′, 4′, 5′) gibt Maleinsäureanhydrid sogar eine orangegelbe bis rein orange, beim Erkalten hellgelb erstarrende Lösung. Den Kohlenwasserstoffen Durol und Naphtalin stellt sich ganz der o-Kresolmethyläther an die Seite; die Lösung des Anhydrids in diesem Aether ist ebenfalls grünstichig gelb gefärbt. Schön orangefarben ist die Lösung des Anhydrids in geschmolzenem Hydrochinon. Gibt man zu einer Lösung von Hydrochinon in Toluol etwas Maleinsäureanhydrid, so tritt auch unter diesen Bedingungen eine charakteristische Färbung auf; die Losung erscheint sofort tief gelb. Die schönste Farbenreaktion aber gibt das Anhydrid mit Dimethylanilin: das farblose Anhydrid löst sich in diesem farblosen Reagens mit tief orangeroter Farbe; beim Verdunsten einer konzentrierten Lösung des Anhydrids in Dimethylanilin kristallisiert wieder unverandertes Anhydrid aus.

Daß diese Farbenreaktionen durch die Bildung von Molekülverbindungen vom Typus der Chinhydrone bedingt werden, geht daraus hervor, daß wir alle Gesetzmäßigkeiten, die uns von den Chinhydronen her bekannt sind, bei den farbigen Lösungen des Maleinsäureanhydrids und seiner Verwandten wiederfinden. So wirkt die Methylierung des Maleinsäureanhydrids, also der Uebergang vom Maleinsäureanhydrid zum Zitrakonsäureanhydrid, genau so hypsochrom wie die Methylierung des Chinons, so übt beim Anhydrid wie beim Chinon die Methylierung der benzoiden Komponente einen bathochromen Einfluß aus. Die für die

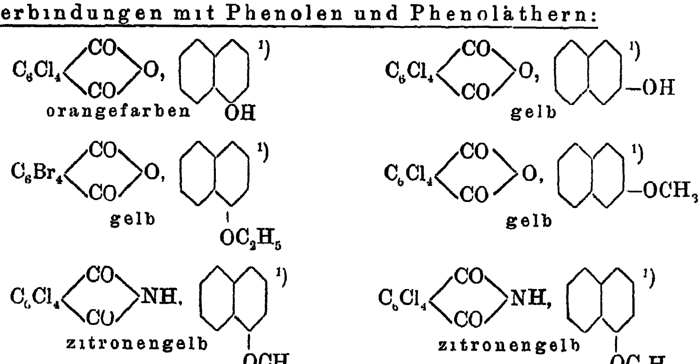
Chinhydrone so besonders charakteristische Farbvertiefung beim Eintritt von Halogen in das chinoide Molekül finden wir ebenfalls beim Maleinsäureanhydrid wieder. Die Lösungsfarben des Brommaleinsäureanhydrids sind erheblich tiefer als die des Maleinsäureanhydrids selbst. Eine weitere Parallele haben wir in dem Einfluß eines orthokondensierten Benzolrings auf die Farbenerscheinungen. Ebenso wie α-Naphtochinon weniger tiefe Lösungsfarben gibt wie Chinon, so steht auch Phtalsäureanhydrid in seinen Farbenreaktionen hinter dem Maleinsäureanhydrid zurück. Daß Chlorierung des Phtalsäureanhydrids wieder farbvertiefend wirkt, ist ohne weiteres verständlich.

Auch im festen Zustand konnten zahlreiche Chinhydrone der Anhydridreihe isoliert werden. Wir kennen unter anderem eine Reihe von <u>Kohlenwasserstoffverbindungen:</u>



gelbstichig; hellgelb; orangefarben; hellgelb; goldgelb; gelb; hellgrüngelb; zitronengelb

ferner <u>Verbindungen mit Phenolen und Phenoläthern:</u>

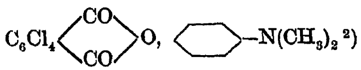


orangefarben; gelb; gelb; gelb; zitronengelb; zitronengelb

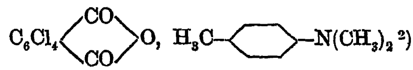
---

[1]) Pfeiffer u. Flater; noch nicht veröffentlicht. [2]) Pfeiffer u. Böttler, B. **51**, 1819 [1918].

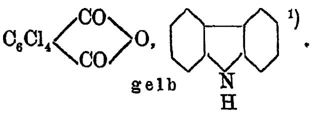
und auch Verbindungen mit aromatischen Aminen:



rot



fast purpurfarbig



gelb

Diese Verbindungen entstehen, wie auch die gewöhnlichen Chinhydrone, direkt aus den Komponenten, mit oder ohne Anwendung eines passenden Lösungsmittels.

Von besonderem Interesse ist noch die Beantwortung der Frage, inwieweit Maleinsäureanhydrid und seine Verwandten außer Chinhydronbildung auch Halochromieerscheinungen zeigen. Maleinsäureanhydrid und Zitrakonsäureanhydrid, wie auch Phtalsäureanhydrid und Tetrachlorphtalsäureanhydrid geben weder mit konzentrierter Schwefelsäure noch mit Trichloressigsäure und Zinntetrabromid irgendwie erhebliche Farbenreaktionen; die betreffenden Lösungen sind entweder ganz farblos oder nur schwach gelblich gefärbt.

Chinhydronbildung und Halochromieerscheinungen gehen also durchaus nicht immer parallel; ja beide Erscheinungen stehen vielfach in einem gewissen Gegensatz zueinander.

Besonders lehrreich ist in dieser Hinsicht ein Vergleich der beiden substituierten Chinone: Dichlorchinon und Tetramethylchinon (Durochinon). Wahrend sich Dichlorchinon tiefblau in Dimethylanilin und orangerot in Kresolmethyläther löst, sind die Losungen von Durochinon in diesen Reagentien nur blutrot resp. grünstichig gelb gefarbt. Im Gegensatz dazu besitzt die Schwefelsäurelösung des Dichlorchinons nur eine grünstichig gelbe, die Schwefelsäurelösung des Durochinons aber eine tief blutrote Farbe. Dasjenige Chinonderivat also, das die tiefsten Chinhydronfarben gibt, zeigt relativ geringe Halochromieerscheinungen, und umgekehrt.

Wir kommen daher zu dem Resultat, daß sich die Karbonyle der typischen Chinhydronbildner und der typischen Erzeuger halochromer Verbindungen in ihrer chemischen Natur wesentlich voneinander unterscheiden. Eine plausible Ursache für diesen Unterschied anzugeben, ist noch nicht möglich.

d) Zusammenstellung der wichtigeren Chinhydrone.

Die Vereinigungen der Chinone mit Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern sind schon im theoretischen Teil näher besprochen worden. Es

[1] Pfeiffer u. Flater; noch nicht veröffentlicht. [2] Pratt u. Perkins, C. 1918, I, 714.

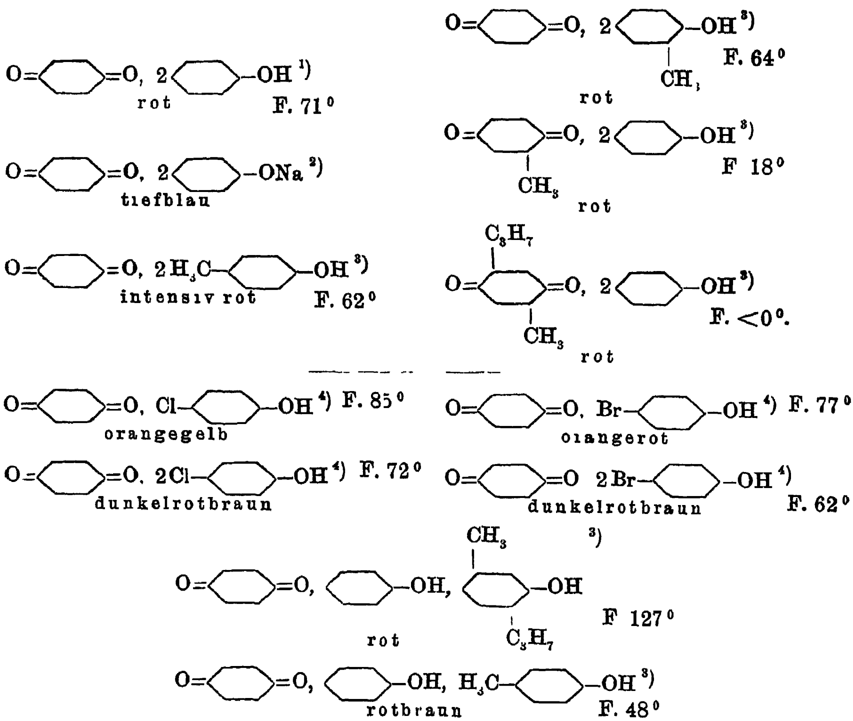
handelt sich also hier noch um eine Zusammenstellung der wichtigsten Chinhydrone folgender Klassen:

1. Verbindungen der Chinone mit Phenolen,
2. Verbindungen der Chinone mit Aminen,
3. Verbindungen der Chinonimine mit Phenolen und Aminen,
4. Verbindungen der Chinonimoniumsalze mit Aminen (merichinoide Salze).

Die Darstellung der Chinhydrone erfolgt vielfach direkt aus den Komponenten, mit oder ohne Anwendung eines passend ausgesuchten Lösungsmittels (Benzol, Eisessig usw.) Zum Teil lassen sie sich auch durch partielle Oxydation von Hydrochinonen und Diaminen oder durch partielle Reduktion von Chinonen erhalten.

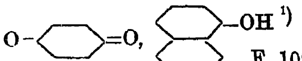
1. Verbindungen der Chinone mit Phenolen.

Von den Verbindungen der Chinone mit einwertigen Phenolen seien hier die folgenden erwähnt:



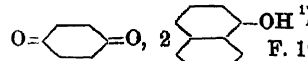
---

[1]) Wichelhaus, B 5, 248, 846 [1872]. [2]) Jackson u Oenslager, Beilst III, Bd. III, 344 [3]) Biltris, C 1898, I, 887. [4]) Kurt H. Meyer, B. 42, 1149 [1909].



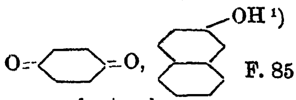
F. 100°

dunkelrot



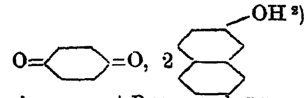
F. 120°

dunkelbraun



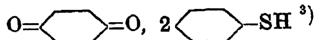
F. 85°

fast schwarz
(im durchf. Licht rot)

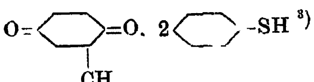


braun mit Bronzeglanz.

Diesen Körpern schließen sich noch einige Verbindungen mit Thiophenolen und Thioalkoholen an:



bronzefarben



stahlblau

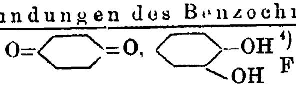


metallisch glänzende,
dunkle Nadeln

Das Molekularverhältnis von Chinon zu Phenol ist bei all diesen Chinhydronen ganz normal gleich 1:1 oder 1:2; in einer Reihe von Fällen vermögen die Komponenten in beiden Verhältnissen zusammenzutreten. Besonders bemerkenswert ist die starke Farbvertiefung von Rot nach Blau beim Uebergang vom Phenochinon zu seinem Kaliumsalz.

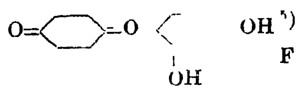
Recht zahlreich sind die Chinhydrone mehrwertiger Phenole, zu denen vor allem das Chinhydron aus Chinon und Hydrochinon gehört, welches als erster Vertreter dieser eigenartigen Verbindungen der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat Die einzelnen Chinhydrone sollen nach der Natur der chinoiden Komponente geordnet werden; sie sind alle normal zusammengesetzt.

Verbindungen des Benzochinons



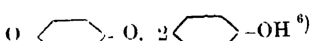
F 100—150°

dunkelgrün,
im durchfallenden Licht rot



F 90°

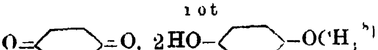
fast schwarz,
im durchfallenden Licht granatrot



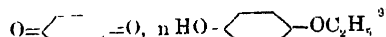
F 90°
rot



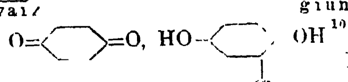
grün, metallglänzend F. 171°



grünlich schwarz



grünlich schwarz (?)



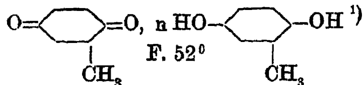
F 145°

bronzefarben

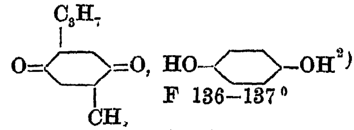
---

[1]) Kurt H. Meyer, B. 42, 1149 [1909]. [2]) Jackson u Oenslager, Am. 18, 1 [1896]; C. 1896, I, 477. [3]) Posner, A. 336, 85 [1904]. [4]) Kurt H. Meyer, B. 42, 1153 [1909]. [5]) Nietzki, A. 215, 136 [1882] [6]) Siegmund, M. 29, 1087 [1908]. [7]) Beilst. III, Bd. III, 344. [8]) Wichelhaus, B 12, 1501 [1879]; Hesse, A. 200, 254 [1880]. [9]) Wichelhaus, B. 12, 1501 [1879]. [10]) Ling u. Baker, Beilst. III,

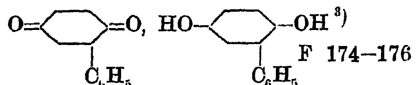
Verbindungen alkyl- und arylsubstituierter Benzochinone.



stahlblau

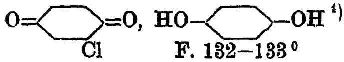


dunkelbraun, kantharidenglänzend

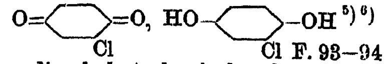


schwarz

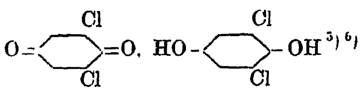
Verbindungen halogenisierter und nitrierter Benzochinone



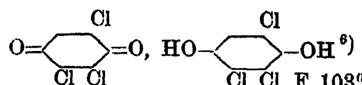
dunkelgrün



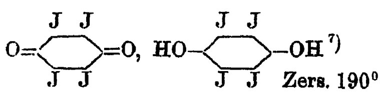
Monohydrat · dunkelviolett



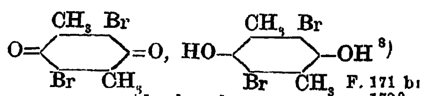
Dihydrat violett



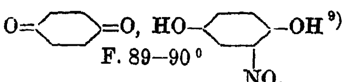
grünlich schwarz



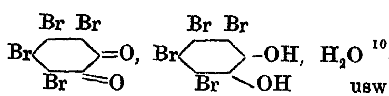
schwarz mit metall Glanz



rötlich schwarz



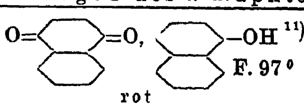
fast schwarz
(in der Durchsicht dunkelrot)



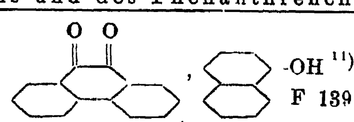
usw
schwarz glänzend Zers. 110°

Von diesen Verbindungen sei besonders das Chinhydron der o-Reihe hervorgehoben; dann sei darauf hingewiesen, daß einige halogenisierte Chinhydrone tieffarbige Hydrate geben, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Verbindungen des α-Naphtochinons und des Phenanthrenchinons



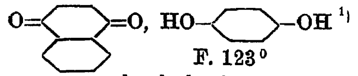
rot

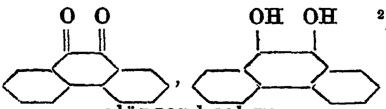


rot

Bd. III, 344, die Substanz läßt sich nicht in reinem Zustand erhalten. Schmidlin, B. 44, 1704 [1911].

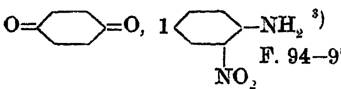
[1]) Nietzki, A. 215, 136 [1882]. [2]) Jackson u. Oenslager, Beilst. III, Bd. III, 365. [3]) Borsche, A. 312, 221 [1900] [4]) Ling u. Baker, l. c.; siehe aber Schmidlin, l. c. [5]) Beilst. III, Bd. III, 345 [6]) Ling u. Baker, R. 26, 1011 [1893]. [7]) Jackson u. Bolton, C. 1914, I, 1268. [8]) Teichner, B. 35, 2303 [1902] [9]) M. M. Richter, B. 46, 3434 [1913] [10]) Jackson u. Russe, C. 1906, I, 1010. [11]) Kurt H. Meyer, B. 42, 1153 [1909].

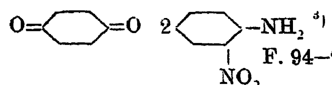

[1] F. 123° dunkelgrün (im durchfall. Licht rubinrot bis rotbraun)


[2] glänzend schwarz

2. Verbindungen der Chinone mit Aminen.

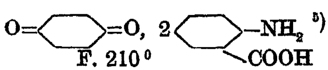
Auch hier seien zunächst die Verbindungen des Chinons selbst aufgezählt:


[3] F. 94–97° braunrot


[4] F. 94–97° rot


[3] dunkelrot F. 115—120°

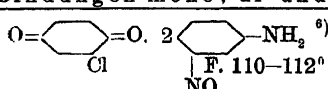

[4] tiefblau F 83°

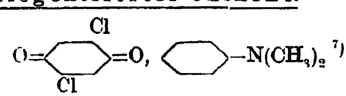

[5] F. 210° rot

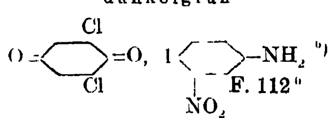

[5]. rubinrot F. 380–381°

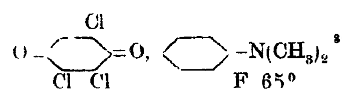
Von den überaus zahlreichen Additionsprodukten halogenisierter Chinone kann hier nur eine kleine Auswahl gegeben werden:

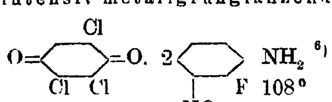
Verbindungen mono-, di- und trihalogenisierter Chinone.

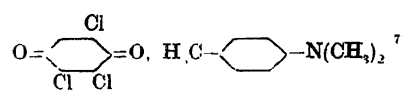

[6] F. 110–112° dunkelgrün


[7] tiefblau

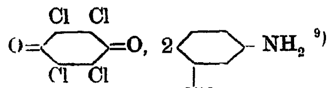

[6] F. 112° intensiv metallgrünglänzend

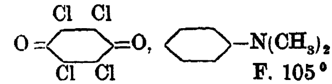

[8] F 65° dunkelblau


[6] F 108° schwarzgrün, metallglänzend


[7] blau

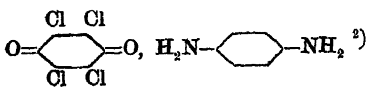
Verbindungen tetrahalogenisierter Chinone


[9] fast schwarz

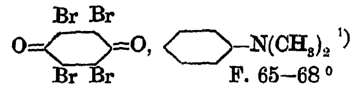

F. 105° dunkelblau

---

[1]) Urban, M 28, 299 [1907] [2]) Liebermann u. Jacobson, A. **211**, 69 Anm. [1882], Klinger, B. **19**, 1870 [1886]. [3]) Hebebrand, B **15**, 1973 [1882] [4]) Schlenk, A. **368**, 283 [1909]. [5]) Suchanek, J. pr. [2] **90**, 473 u. 475 [1914]. [6]) Niemeyer, A. **228**, 324 [1885]. [7]) Jackson u. Clarke, C. **1906**, I, 30. [8]) Jackson u. Clarke, B. **37**, 176 [1904]; C. **1906**, I, 30 [9]) Niemeyer, A. **228**, 326 [1885] [10]) Jackson u. Clarke, C. **1906**, I, 30.

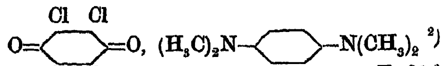


blauschwarz



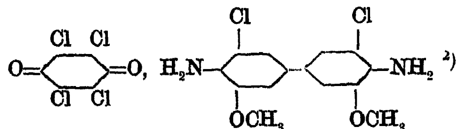
F. 65–68°

purpurfarbig

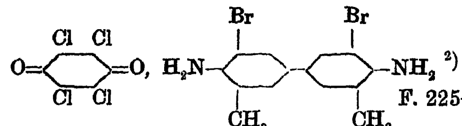


F. 80°

bronzeglänzend rot

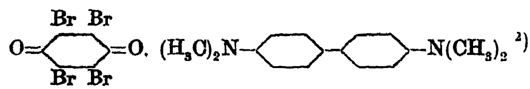


glänzend schwarz

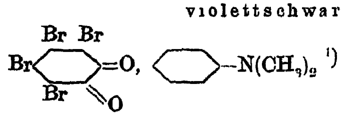


F. 225–228°

blauschwarz



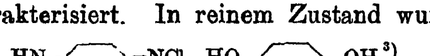
violettschwarz



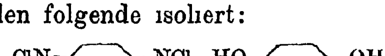
purpurfarben

3. Verbindungen der Chinonimine mit Phenolen und Aminen.

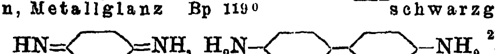
Diese bisher nur in sehr geringer Zahl bekannten Verbindungen leiten, wie auch die Vereinigungen von Chinonen mit Aminen, zu den merichinoiden Salzen über; sie sind nach Schlenk meist schlecht charakterisiert. In reinem Zustand wurden folgende isoliert:



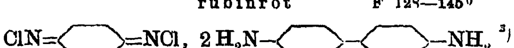
schwarzgrün, Metallglanz Bp 119°



schwarzgrün Bp. 129—130°



rubinrot F 128—145°



violett Bp 121°

4. Verbindungen der Chinonimoniumsalze mit Aminen (merichinoide Salze).

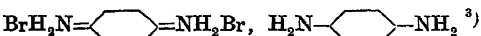
Die merichinoiden Salze werden im allgemeinen durch Oxydation der Diamine in saurer Lösung erhalten. Sie zeichnen sich gegenüber den fast farblosen holochinoiden Imoniumsalzen (z. B. $XH_2N=$  $=NH_2X$)

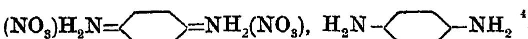
---

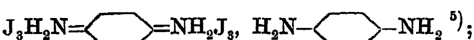
[1]) Jackson u. Clarke, C. 1906, I, 30. [2]) Schlenk, A. 368, 282 ff. [1909]. [3]) Knorr, B. 43, 798 [1910].

durch intensive Farben aus; ihre Stabilität ist im allgemeinen weit größer als die der gewöhnlichen Chinhydrone, doch existieren nach **Schlenk** zahlreiche Uebergänge. Die Zusammensetzung der merichinoiden Salze läßt sich den Messungen der Oxydationsstufe entnehmen. Ueber ihre Bedeutung für die Theorie der Farbstoffe siehe besonders die Arbeiten von **Willstätter**[1]) und **Schlenk**[2]).

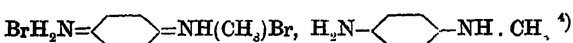
Zunächst seien einige Verbindungen angeführt, die als chinoide Komponente das einfache Chinonimoniumsalz  enthalten:

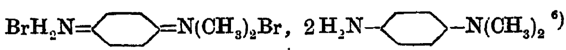

blaue Kristalle, kupfrig glänzend

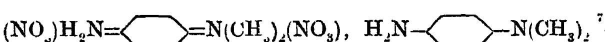

messinggelbe, glänzende Kristalle

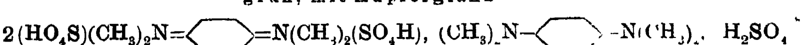

fast schwarz

von ihnen leiten sich eine Anzahl von Alkyl- und Phenylderivaten ab:

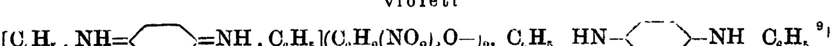

grüner, amorpher Niederschlag


rot

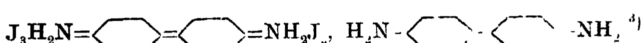

grün, mit Kupferglanz


fast farblos (in Wasser blau löslich)

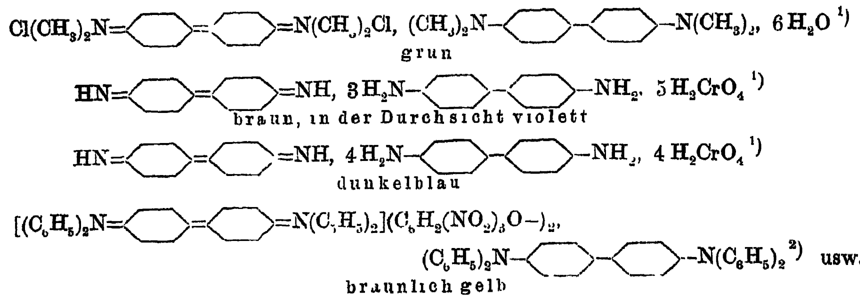

violett

 usw.
grün

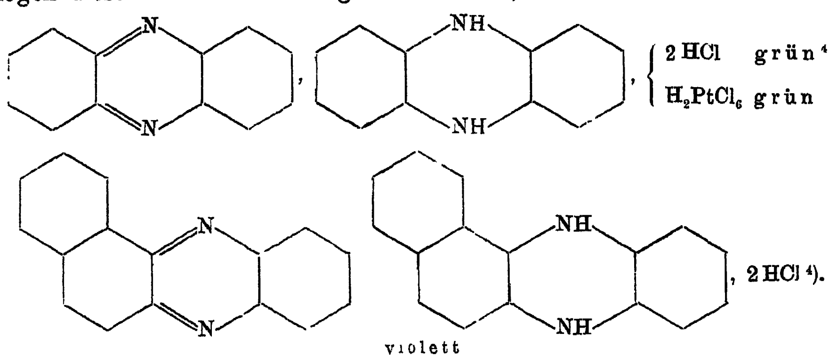
Gut charakterisiert sind auch die merichinoiden Salze der **Benzidinreihe**, von denen einige recht kompliziert zusammengesetzt sind und sich so der allgemeinen Regel, nach der bei Chinhydronen das Molekularverhältnis gleich 1 : 1 resp. 1 : 2 ist, nicht fügen:


grauschwarz

[1]) **Willstätter** u. **Piccard**, B. **41**, 1458 [1908]. [2]) **Schlenk** u. A. **Knorr**, A. **368**, 277 [1909]. [3]) M. M. **Richter**, B. **44**, 3466 [1911], **Piccard**, A. **381**, 364 [1911]. [4]) **Piccard**, l. c. [5]) **Richter**, l. c. [6]) C. **Wurster** u. R. **Sendtner**, B. **12**, 1803 [1879], mit E. **Schobig**, ebenda 1807, C. **Wurster**, ebenda 2071; siehe auch B. **19**, 3195, 3217 [1886]; **Willstätter** u. **Piccard**, B. **41**, 1458 [1908]. [7]) **Willstätter** u. **Piccard**, B. **41**, 3245 [1908]. [8]) **Willstätter** u. **Piccard**, B. **41**, 1475 [1908]. [9]) **Piccard**, B. **46**, 1854 [1913], siehe hier vor allem die Aufstellung des Begriffes der Farben zweiter Ordnung.



Einige merichinoide Salze der Phenazin- und Thiazinreihe, die von Interesse für die Theorie der ringgeschlossenen Farbstoffe sind, mögen diese Zusammenstellung beschließen[3]):



2. Additionsprodukte der Nitrokörper.

a) Theoretisches.

Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, vereinigen sich die Nitrokörper der aliphatischen wie aromatischen Reihe mit den verschiedenartigsten ungesättigten Verbindungen zu mehr oder weniger tieffarbigen Additionsprodukten[5]). Besonders gut charakterisiert sind vor allem die Vereinigungen von aromatischen Di- und Trinitrokörpern mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aminen und Phenolen.

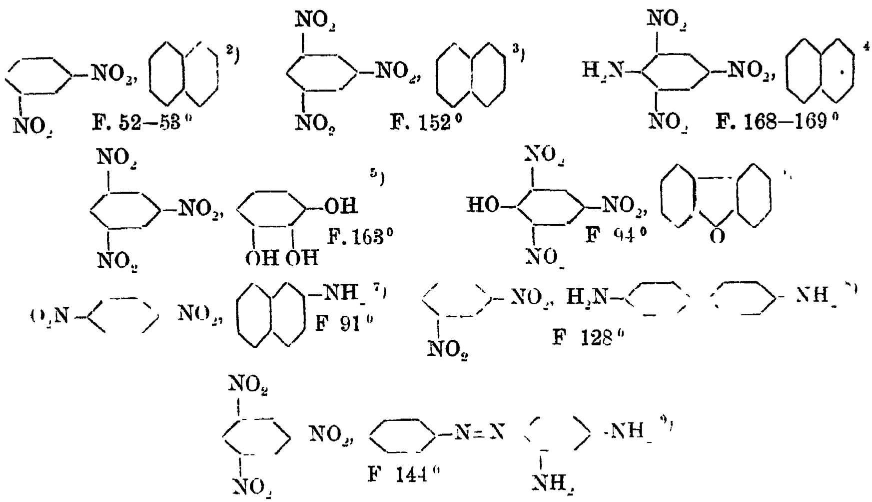
Die Darstellung der Verbindungen ist im allgemeinen recht einfach. Ist eine der beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, so löst man die zweite Komponente in ihr auf und überläßt die Lösung der Kristallisation Sind beide Bestandteile bei gewöhnlicher Temperatur

---

1) Willstätter u. Piccard, B. **41**, 3245 [1908]. 2) Piccard, B. **46**, 1854 [1913]. 3) Ueber merichinoide Salze der Thiazinreihe siehe Kehrmann, B. **46**, 3036 [1913]; Pummerer, Eckert u. Gaßner, B. **47**, 1494 [1914]. 4) Hinsberg u. Garfunkel, A. **292**, 260 [1896]. 5) Die Verbindungen aliphatischer Nitrokörper lassen sich im allgemeinen nicht im festen Zustand isolieren.

fest, so löst man ihr Gemisch in einer indifferenten Flüssigkeit, wie Alkohol, Chloroform, Benzol oder Eisessig und verfährt wie oben; hierbei muß man häufig, da die Additionsprodukte in Lösung meist weitgehend dissoziiert sind, von einer der beiden Komponenten einen relativ großen Ueberschuß anwenden. Sehr zweckmäßig ist in vielen Fällen die Aufnahme vollständiger Erstarrungskurven der Komponentengemische [1]), aus denen man ohne weiteres die Existenz bestimmt zusammengesetzter Molekülverbindungen ablesen kann.

Wie eine statistische Uebersicht der bis heute dargestellten, etwa 600 Molekülverbindungen der Nitrokörper zeigt, haben diese in den allermeisten Fällen, ganz unabhängig davon, wieviele Nitrogruppen die nitroide Komponente enthält, sowie auch unabhängig von der Zusammensetzung der benzoiden Komponente, die denkbar einfachste Zusammensetzung A_1B_1, indem auf ein Molekül des Nitrokörpers ein Molekül des Kohlenwasserstoffs resp. seines Derivates kommt. Rund 510 Verbindungen, von denen einige wenige aufgezählt seien, entsprechen diesem Typus:



Viel weniger häufig treffen wir das Molekularverhältnis 2 : 1 an. Nur in etwa 70 Fällen verbinden sich 2 Mol. des Nitrokörpers mit 1 Mol. eines Benzolderivats, in nur 7 Fällen umgekehrt 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol

[1]) Siehe unter anderem Kremann u. Grasser, M. 37, 761 [1916], es wird hier auch der Versuch gemacht, den Dissoziationsgrad der geschmolzenen Molekülverbindungen zu bestimmen. [2]) Hepp, A 215, 379 [1882]. [3]) Hepp, A 215, 377 [1882]. [4]) Liebermann u Palm, B. 8, 378 [1875] [5]) Sudborough u Beard, Soc. 99, 209; C. 1911, I, 1124. [6]) Goldschmiedt u v Schmidt, M. 2, 15 [1881]. [7]) Kremann u. Grasser, M 37, 723 [1916] [8]) van Romburgh, Koninkl. Akad. Amsterdam, Wisk en Natk. Afd. 19, 1432; C. 1911, II. 444. [9]) Sudborough u. Beard, Soc. 97, 773; C 1910, I, 2078.

des ersteren. Wir kennen noch keine einfache Gesetzmäßigkeit, nach der wir Verbindungen der Typen A_2B resp. AB_2 voraussehen könnten. Betrachtungen hierüber hat Sudborough[1]) angestellt. Kompliziertere Zusammensetzungen, wie 2 : 3, 3 : 1, 3 : 2, 3 : 4 usw., zeigen nur folgende 11 Verbindungen, die mindestens zum Teil der Nachprüfung bedürfen:

$2\,C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$,	$3\,(C_6H_5)_2NH$ [2])	$3\,C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$,	2 Phenylindol [7])
$3\,C_6H_2Cl(NO_2)_3$,	$1\,(C_6H_5)_3CH$ [3])	$3\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,	2 o-Kresol [8])
$3\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,	1 α-Dinaphtostilben [4])	$3\,C_6H_4(NO_2)_2$(m-),	$4\,(C_6H_5)_2NH$ [2])
$3\,C_6H_3(NO_2)_3$,	2 Fluoren [5])	$3\,C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$,	$4\,C_6H_5\,.\,C_6H_5$ [2])
$3\,C_6H_2(OH)(NO)_2(NO_2)$,	$2\,C_6H_4(CH_3)NH_2$ [6])	$4\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,	5 o-Xylenol [8]).
$3\,C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$,	2 Karbazol [7])		

Trotzdem hiernach die Zusammensetzung der Molekülverbindungen der Nitrokörper recht einformig, und vor allem unabhängig von der Zahl vorhandener Nitrogruppen und der Komplexität der benzoiden Komponente ist, hat sich doch in neuerer Zeit feststellen lassen, welche Atome resp. Atomgruppen für die gegenseitige Bindung der Komponenten maßgebend sind.

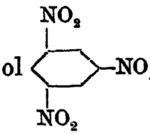
Im Jahre 1909 erschien eine Arbeit von A. Werner[9]), in der die Konstitution der Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen aufgeklärt wurde. Fast zur gleichen Zeit (1908) hat sich auch Ostromisslensky[10]) mit der Lösung des Problems befaßt; er wies vor allem nach, daß Tetranitromethan ein sehr empfindliches Reagens auf Aethylenlücken ist und ein charakteristisches Erkennungsmittel fur die Enolstruktur $-CH{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-$ darstellt. Interessante Farbenregeln, denen die Additionsprodukte der Nitrokörper gehorchen, sind zuerst von Sudborough und Beard[11]) (1910) erörtert worden. Später hat dann P. Pfeiffer[12]) (1916) die Frage nach der Konstitution der Verbindungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen der Lösung näher gebracht.

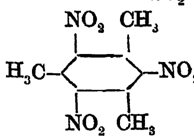
Werner benutzt bei seiner Untersuchung den Umstand, daß die Bildung der Molekülverbindungen der Nitrokörper mit einer Farbvertiefung verknüpft ist, so daß man aus einer wesentlichen Vertiefung der Farbe beim Zusammengeben der Komponenten auch dann auf die Entstehung einer Verbindung schließen kann, wenn es nicht gelingt, diese im festen Zustand zu isolieren.

---

[1]) Sudborough u. Beard, Soc. **97**, 773, C. **1910**, I, 2077; Sudborough, Soc. **109**, 1339 [1916]; C **1917**, I, 950; siehe auch G. Bruni, Ch. Z. **30**, 568; C. **1906**, II, 610. [2]) Giua, G. **45**, 348 [1915]; C **1916**, I, 556 [3]) Bruni, l. c [4]) Elbs, J. pr. [2] **47**, 57 [1893]. [5]) Sudborough, Soc. **109**, 1339 [1916]; C. **1917**, I, 950 [6]) Willgerodt, J. pr. [2] **45**, 150 [1892]. [7]) Ciusa u. Vecchiotti, G. **43**, II, 91; C. **1913**, II, 1137. [8]) v. Goedike, B. **26**, 3044 [1893]. [9]) A. Werner, B **42**, 4324 [1909]. [10]) Ostromisslensky, B. **43**, 197 [1910]. [11]) Sudborough u. Beard, Soc. **97**, 773, C. **1910**, I, 2077. [12]) P. Pfeiffer, A **412**, 253 [1917].

Welche Atome resp. Atomgruppen der Nitrokörper müssen wir nun als maßgebend für die gegenseitige Bindung der Komponenten betrachten?

Werner fand, daß außer dem symmetrischen Trinitrobenzol 

auch sein Trimethylderivat, das Trinitromesitylen 

charakteristische Farbenreaktionen mit aromatischen Aminen gibt. So löst sich Trinitromesitylen mit schwach gelber Farbe in Anilin, mit gelber Farbe in Diäthylanilin, mit orangegelber Farbe in Dimethylanilin. Daraus folgt, daß die Benzolwasserstoffatome der aromatischen Nitrokörper mit der gegenseitigen Bindung der Komponenten nichts zu tun haben. Da ferner nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Nitrokörper, wie Chlorpikrin $ClC(NO_2)_3$ und Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ mit Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten farbige Lösungen geben (die Lösung von Naphtalin in $C(NO_2)_4$ ist z. B. leuchtend orangegelb gefärbt), so kann die Affinitat der nitroiden Komponente nur von den Nitrogruppen ausgehen.

Nehmen wir nun noch die Tatsache hinzu, daß sich Tetranitromethan in den Grenzkohlenwasserstoffen farblos löst, aber schön farbige Lösungen mit ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen gibt, so kommen wir zu folgendem Resultat:

Die Additionsprodukte aus Nitrokörpern und Kohlenwasserstoffen sind Molekülverbindungen, deren Bildung auf der Absattigung von Affinitätsbeträgen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht.

Auf Grund dieser Werner'schen Arbeit müssen wir also die Konstitutionsformeln der Verbindungen der Nitrokorper mit Kohlenwasserstoffen ganz allgemein folgendermaßen schreiben:

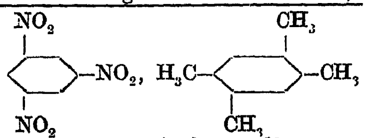
$$R(NO_2)_r \quad C_nH_m,$$

wobei wir aber im Sinne der Ausfuhrungen auf Seite 14 von der Voraussetzung einer bestimmten Anzahl einzelner Nebenvalenzen absehen wollen, indem wir annehmen, daß das gemeinschaftliche Affinitätsfeld der Nitrogruppen von dem Affinitätsfeld eines Teiles oder der Gesamtheit der ungesättigten Kohlenstoffatome abgesättigt wird.

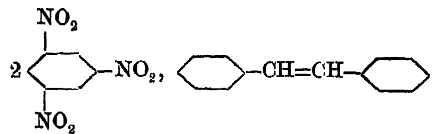
Da sich Werner in seinen Betrachtungen über die Konstitution der farbigen Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen im wesentlichen nur auf die Eigenschaften von Schmelzen resp. Lösungen

stützt, so mußte es von besonderem Interesse sein, feste, kristallisierte Verbindungen dieser Art darzustellen. Ueber solche berichten vor allem Pfeiffer (1916) und Sudborough (1917). Einige charakteristische Kohlenwasserstoffverbindungen seien hier aufgezählt:

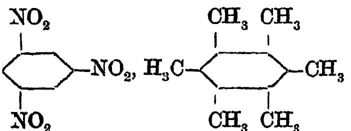
Verbindungen von Pfeiffer[1])



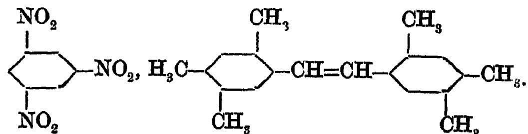
grünstichig gelb



rein gelb

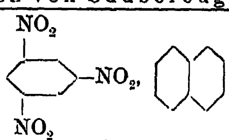


rein gelb

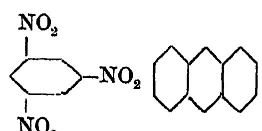


zinnoberrot

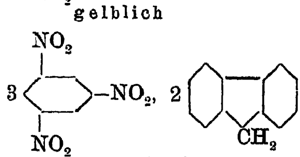
Verbindungen von Sudborough[2]).



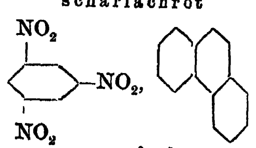
gelblich



scharlachrot



goldgelb



orangefarben

Diesen Verbindungen schließt sich auch die von Will (1914)[3]) beschriebene farbige Verbindung des Hexanitroäthans $(O_2N)_3C—C(NO_2)_3$, $n C_{10}H_8$ an.

Nachdem wir so über den Aufbau der Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen weitgehend orientiert sind, erhebt sich die Frage, wie wir uns die Konstitution der weit zahlreicheren Verbindungen der Nitrokörper mit Phenolen und Aminen vorstellen sollen. Hier greift eine Arbeit von P. Pfeiffer[4]) ein. Fur die naheliegende Annahme, daß die Verbindungen der Phenole und Amine als Oxy- resp. Aminoderivate der Kohlenwasserstoffverbindungen aufzufassen sind, spricht nach ihm folgendes: Vergleichen wir die Verbindungen der Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, Aminen, Phenolen und Phenoläthern untereinander in bezug auf ihre Farben, so finden wir die uns geläufigen Auxochromieregeln wieder. Es zeigt sich namlich, daß durch Eintritt von NH_2- resp OH-Gruppen in ein Additionsprodukt die Farbe wesent-

[1]) Pfeiffer, A. **412**, 265 [1917]. [2]) Sudborough, Soc. **109**, 1339; C **1917**, I, 950. [3]) W. Will, B. **47**, 964 [1914] [4]) Pfeiffer, l. c.

lich vertieft wird, daß Methylierung und Phenylierung der Aminogruppen in der gleichen Richtung wirken, daß Azetylierung der Amino- und Methylierung der Hydroxylgruppen im Gegensatz dazu die Farbe erhöhen.

Diese Farbenregeln sind aber nur dann verständlich, wenn die betreffenden stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Reste in den Molekülverbindungen frei als Substituenten vorkommen und nicht etwa die koordinative Bindung der Komponenten übernehmen. Denn wir wissen von der Chemie der Farbstoffe her, daß die farbvertiefende Wirkung einer NH_2-Gruppe sofort verloren geht, wenn sie durch Anlagerung koordinativ abgesättigt wird.

Die Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper lassen sich also folgendermaßen formulieren:

$$R(NO_2)_r \cdots C_nH_{m-1}(OH) \qquad R(NO_2)_r \quad C_nH_{m-1}(NH_2);$$

die Kohlenwasserstoffverbindungen des Typus

$$R(NO_2)_r \cdots C_nH_m$$

sind ihre Grundsubstanzen, von denen sie sich durch Einführung auxochromer Hydroxyl- und Aminogruppen ableiten.

Wie weitgehend die Auxochromieregeln bei unseren Molekülverbindungen Gültigkeit haben, mögen folgende Beispiele zeigen [1]):

$$2\,C_6H_3(NO_2)_3 \begin{cases} C_6H_5 . CH{=}CH\ C_6H_5, & \text{goldgelb}\,^{2)} \\ CH_3O . C_6H_4 . CH{=}CH . C_6H_4OCH_3, & \text{rot}\,^{2)} \end{cases}$$

$$C_6H_5CH{=}CH\ C_6H_2(NO_2)_3 \begin{cases} C_6H_6, & \text{gelb}\,^{2)} \\ C_6H_5 . NH_2. & \text{orange}\,^{2)} \\ C_6H_5 . N(CH_3)_2, & \text{braunviolett}\,^{2)} \end{cases}$$

$$C_6H_3(NO_2)_3 \begin{cases} C_{10}H_8, & \text{gelblich}\,^{3)} \\ C_{10}H_7(OH)\ (\alpha), & \text{orangegelb}\,^{4)} \\ C_{10}H_7 . OCH_3\ (\alpha), & \text{kanariengelb}\,^{4)} \end{cases}$$

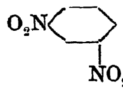
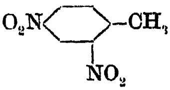
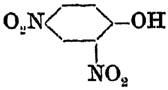
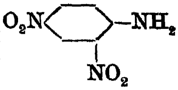
$$C_6H_3(NO_2)_3 \begin{cases} C_{10}H_7 . NH_2\ (\alpha), & \text{rot}\,^{6)} \\ C_{10}H_7 . NH . COCH_3\ (\alpha), & \text{schwefelgelb}\,^{6)} \end{cases}$$

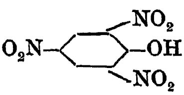
$$CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3 \begin{cases} C_6H_5\ NH_2 & \text{rot}\,^{5)} \\ C_6H_5 . N(CH_3)_2, & \text{dunkelviolett}\,^{5)}. \end{cases}$$

Anschließen wollen wir noch die Lösungsfarben einiger Dinitrokörper; auch sie lassen die gleiche Gesetzmäßigkeit erkennen [2]):

---

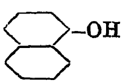
[1]) Sudborough u. Beard haben schon 1910 (Soc 97, 773, C 1910, I, 2077) ähnliche Farbenregeln aufgefunden; sie ziehen aber aus ihren Versuchen nicht die hier erörterten Schlüsse Erst neuerdings bekennt sich Sudborough (Soc. 109, 1339; C. 1917, I, 950) unter Heranziehung der Pfeiffer'schen Arbeiten zu der Ansicht, daß die Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokorper einem und demselben Typus angehören und ihre Existenz der ungesattigten Natur des aromat. Kerns verdanken. [2]) P Pfeiffer, A. 412, 270 [1917]. [3]) Hepp, A. 215, 377 [1882]. [4]) Sudborough u. Beard, Soc. 99, 209; C. 1911, I, 1124. [5]) Hepp. A. 215, 365 [1882]. [6]) Sudborough, P. Ch S. 17, 45; C. 1901, I, 836.

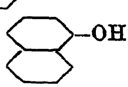
Lösungsmittel 3 ccm	 0,1 g	 0,1 g	 0,1 g	 0,1 g
C_6H_6	fast farblos	fast farblos	hellgelb	hellgelb
$C_6H_5 . NH . COCH_3$	gelblich	gelblich	gelb	gelb
$C_6H_5 NH_2$	orange	orange	gelborange	gelborange
$C_6H_5 . N(CH_3)_2$	blutrot	blutrot	tieforange	orange
$C_6H_5 . NHC_6H_5$	blutrot	blutrot	orangerot	orange
$C_6H_5 OH$	ausgesprochen gelb	ausgesprochen gelb	tiefgelb	tiefgelb
$C_6H_5 OCH_3$	hellgelb	hellgelb	grünstichig gelb	grünstichig gelb.

Den Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper schließen sich in ihrer Konstitution die entsprechenden Verbindungen mit Hydrazonen, Ketonen, Karbonsäuren usw. an. Einer besonderen Besprechung bedürfen aber noch die Molekülverbindungen eines speziellen Nitrokörpers, der Pikrinsäure  Indem man diesen Verbindungen salzartigen Charakter zuschreibt, entsprechend der Bezeichnung „Pikrate", nimmt man gewöhnlich an, daß bei ihnen das saure Hydroxyl der Pikrinsäure die gegenseitige Bindung der Komponenten übernimmt. In Wirklichkeit aber haben wir folgendes:

Die Kohlenwasserstoff- und Phenolverbindungen der Pikrinsäure bilden sich, genau so wie die entsprechenden Verbindungen des hydroxylfreien symmetrischen Trinitrobenzols, unter ausgesprochener Farbvertiefung. Hierbei folgen sie so weitgehend den gleichen Farbengesetzen wie letztere, daß es sich auch bei ihnen nur um eine Affinitätsabsättigung zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen handeln kann. Bindung des Kohlenwasserstoffes resp. Phenols an die auxochrome Hydroxylgruppe der Pikrinsäure kann ja nach all unseren Erfahrungen keine Farbvertiefung bedingen.

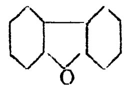
Eine Gegenüberstellung entsprechender Trinitrobenzol- und Pikrinsäureverbindungen möge das Gesagte erlautern:

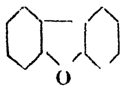
$C_6H_3(NO_2)_3$,  orangegelb[1]) F. 178–179°

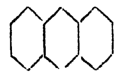
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,  orangegelb[2]) F. 198–190°

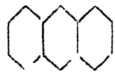
---

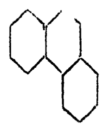
[1]) Sudborough u. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1124. [2]) Marchetti, G. **12**, 503 [1882]; J. **1882**, 719.

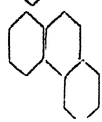
$C_6H_3(NO_2)_3$,  zitronengelb[1]) F 96°

$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,  gelb[2]) F 94°

$C_6H_3(NO_2)_3$,  scharlachrot[3]) F. 164°

$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,  rubinrot[4]) —

$C_6H_3(NO_2)_3$,  orange[3]) F 158°

$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$,  goldgelb[5]) F. 145°

$C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6(CH_3)_6$ gelb[6]) F. 174–175°
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, $C_6(CH_3)_6$ orangegelb[7]) F. 170°

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen der Pikrinsäure mit stickstoffhaltigen Substanzen. Extrem schwache stickstoffhaltige Basen, wie Pyrrol, Dinaphtylamin, Benzalphenylhydrazon usw., geben mit Pikrinsäure, unter ausgesprochener Farbvertiefung, Verbindungen vom Charakter der Additionsprodukte des symmetrischen Trinitrobenzols. Diesen „Pikraten“ müssen wir also die Konstitutionsformel

$$HO . C_6H_2(NO_2)_3 \cdots C_nH_mN$$

zuerteilen.

Die übrigen stickstoffhaltigen Basen vereinigen sich zwar auch mit Pikrinsäure, ohne daß aber eine Farbvertiefung eintritt; die Verbindungen sind alle hellgelb bis gelb gefärbt. Bei ihnen haben wir es zweifellos mit Pikraten im wahren Sinne des Wortes zu tun, indem Absättigung der sauren Hydroxylgruppe durch die Base erfolgt, eine Farbvertiefung ist in diesem Falle nicht zu erwarten:

$$(O_2N)_3C_6H_2OH \cdots NC_nH_m$$

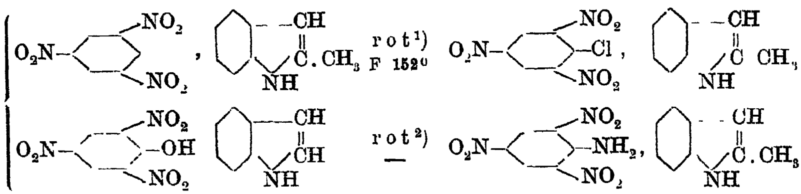
Es existieren also zwei große Klassen von Verbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Basen, deren unterschiedliche Eigenschaften dann

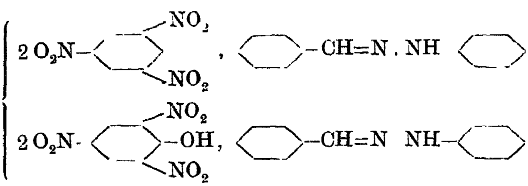
---

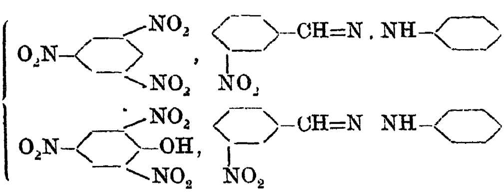
[1]) Sudborough u. Beard, Soc 99, 209; C 1911, I, 1124. [2]) Goldschmiedt u. v. Schmidt, M 2, 15 [1881]. [3]) Sudborough, Soc. 109, 1339; C 1917, I, 950. [4]) Berthelot, Bl 7, 34 [1892]; J 1867, 604. [5]) Graebe, A. 167, 137 [1873]. [6]) Pfeiffer, A. 412, 298 [1917]. [7]) Friedel u. Crafts, A. Ch. [6] 10, 417 [1887]; J. 1887, 751.

besonders scharf hervortreten, wenn wir entsprechende Verbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols und der Pikrinsäure vergleichend einander gegenüberstellen. Eine neue experimentelle Durcharbeitung der Chemie der „Pikrate“ läßt die Auffindung interessanter Isomerieerscheinungen erhoffen.

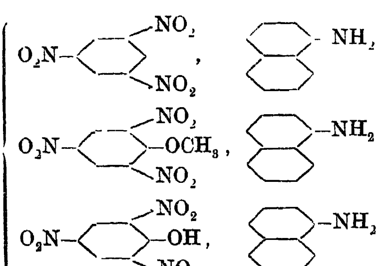
a) Verbindungen sehr schwacher Basen (ausgesprochene Farbvertiefung)



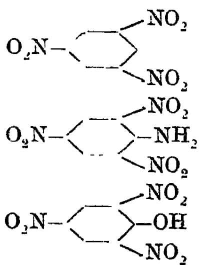




b) Verbindungen relativ starker Basen (bei den Pikraten keine Farbvertiefung).



[1]) Ciusa u Vecchiotti, G 43, II, 91 [1913], C. 1913, II, 1137.
[2]) Ad. Baeyer u. Heinr. Caro, B 10, 1263 [1877]; Baeyer, B. 12, 1314 [1879].
[3]) Ciusa u. Vecchiotti, Atti [5] 20, II, 377 [1911]; C. 1912, I, 129.
[4]) Sudborough, P. Ch S. 17, 44, C. 1901, I, 836.
[5]) Smolka, M. 6, 923 [1885].



. $CH_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ schwarz[1]) F 114°

$CH_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ tiefschwarz[2]) F 106°

, $CH_2(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ strohgelb[2]) F. 185°

Noch nicht zu beantworten ist die Frage nach der Konstitution der Pikrate ungesättigter aromatischer Ketone. Fur diese Verbindungen, die sich aus den Komponenten unter ausgesprochener Farbvertiefung bilden, kommen zwei verschiedene Konstitutionsformeln in Betracht, die beide gleich gut die Farbvertiefung erklären Entweder findet die Affinitätsabsättigung zwischen den Nitrogruppen der nitroiden und den ungesättigten Kohlenstoffatomen der benzoiden Komponente statt, oder aber es lagert sich das saure Wasserstoffatom der Pikrinsäure an den Karbonylsauerstoff des ungesättigten Ketons an; im letzteren Falle hätten wir ein typisches Beispiel halochromer Verbindungen vor uns:

$$\begin{array}{l} R_2C\rightarrow \\ \;\| \\ \;O \quad HO\ C_6H_2(NO_2)_3 \end{array}$$

Reddelien[3]), der unter anderem das Pikrat des Dibenzalacetons

$C_6H_2(NO_2)_3OH.\ C_6H_5\ CH{=}CH\ CO\ CH{=}CH\ C_6H_5$ F 113—114°

dargestellt hat, rechnet die Körper zu den halochromen Verbindungen.

b) Die Farben der Verbindungen.

Nach den im vorigen Kapitel abgeleiteten Konstitutionsformeln stehen die Molekulverbindungen der Nitrokörper in naher konstitutioneller Beziehung zu den Chinhydronen:

$R(NO_2)_x$	C_nH_m	R_2CO	C_nH_m
$R(NO_2)_x$	$C_nH_{m-1}(OH)$	R_2CO	$C_nH_{m-1}(OH)$
$R(NO_2)_x$	$C_nH_{m-1}(NH_2)$	R_2CO	$C_nH_{m-1}(NH_2)$

Diese Parallele macht es begreiflich, daß nicht nur die Chinhydrone, sondern auch die Molekülverbindungen der Nitrokorper wesentlich tiefer farbig sind als ihre Komponenten. Bei den Chinhydronen haben wir zur Erklarung der Farbvertiefung angenommen, daß die Karbonylkohlenstoffatome durch die Affinitätsabsattigung zwischen den Karbonylsauerstoffatomen der chinoiden und den ungesättigten Kohlenstoffatomen der benzoiden Komponente einen mehr oder weniger ungesattigten, daher chromophoren

---

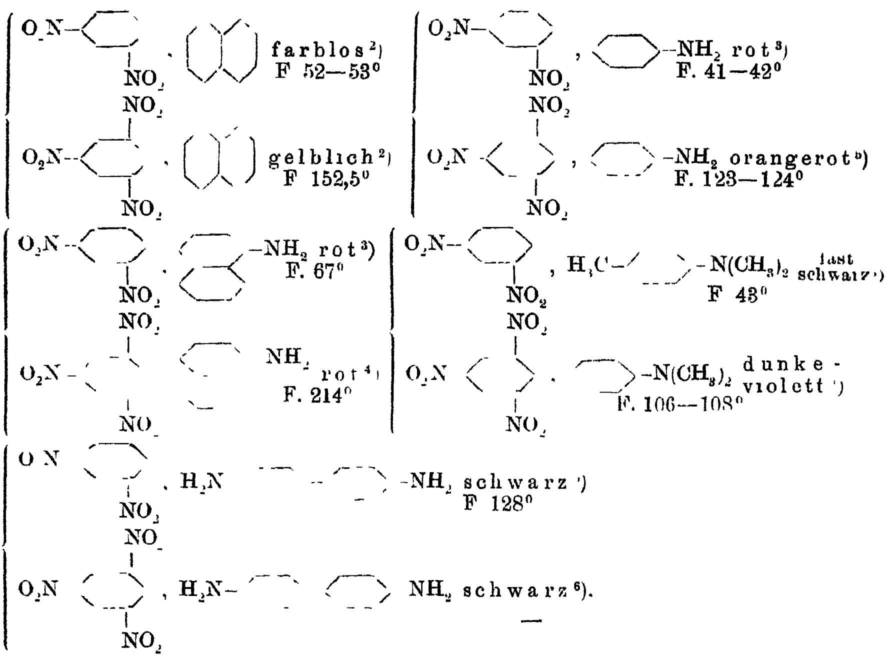
[1]) Sudborough u Beard, Soc. **97**, 773; C **1910**, I, 2079. [2]) Lemoult, C. r. **135**, 347 [1902]; C. **1902**, II, 799. [3]) Reddelien, J pr [2] **91**, 240 [1915]; C **1915**. I, 832.

Charakter erhalten. Uebertragen wir diese Anschauung auf die Molekülverbindungen der Nitrokörper, so müssen wir hier die Stickstoffatome der Nitrogruppen als Chromophore ansprechen. Inwieweit eine solche Auffassung den Tatsachen gerecht wird, kann nur eine genaue Aufnahme der Absorptionsspektren dieser Verbindungen zeigen.

Kennen wir den eigentlichen Farbträger der Molekülverbindungen der Nitrokörper auch noch nicht mit Sicherheit, so lassen sich doch schon, auf Grund zahlreicher Literaturangaben, eine Anzahl von Gesetzmäßigkeiten angeben, denen die Farben gehorchen. Betrachten wir zunächst die Farbenvariationen, die durch konstitutionelle Aenderungen innerhalb der nitroiden Komponente entstehen!

1. Einfluß der nitroiden Komponente auf die Farbe.

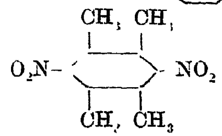
Ob die Molekülverbindungen zwei oder drei Nitrogruppen enthalten, ist für die Farbe ohne wesentliche Bedeutung[1]:



---

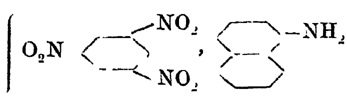
[1]) Siehe hierzu die Feststellung von Hantzsch, daß bei den violetten Alkalisalzen aromatischer Polynitrokorper 2 Nitrogruppen zur Erzeugung der Farbe notwendig und ausreichend sind, eine 3. Nitrogruppe ändert das Absorptionsspektrum nicht wesentlich, Hantzsch u Hein, B. **52**, 493 [1919]. [2]) Hepp, A. **215**, 379 [1882]; Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. [3]) van Romburgh, Koningl Akad van Wetensch. Amsterdam **19**, 1432; C **1911**, II, 444 [4]) Sudborough, P. Ch. S. **17**, 44. C **1901**, I, 835. [5]) Hepp, A **215**, 358 [1882]. [6]) Noelting u. Sommerhoff, B. **39**, 77 [1906]

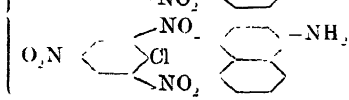
Daß die **Methylgruppen** im nitroiden Kern ausgesprochen hypsochrom wirken, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Methylgruppen im chinoiden Kern der Chinhydrone, zeigen aufs schönste die Lösungsfarben von p-Dinitrobenzol  und Dinitrodurol

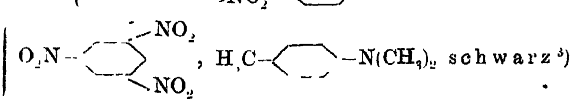
 [1])

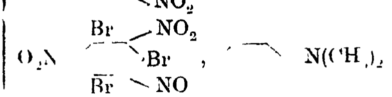
Lösungsmittel 0,5 ccm	p-Dinitrobenzol 0,01 g	Dinitrodurol 0,01 g
Benzol	hellgrünstichig gelb	farblos
Durol	grünstichig gelb	fast farblos
Hexamethylbenzol	rein gelb	fast farblos
Phenol	rein gelb	fast farblos
Hydrochinon	rotorange	hellgelb
Anilin	tief orangerot	grünstichig gelb
Dimethylanilin	braunrot	rein gelb.

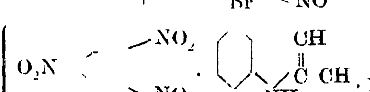
Sehr gering scheint im allgemeinen der **Einfluß der Halogenatome** zu sein.

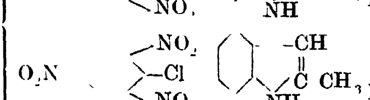
 rot[2] F 214°

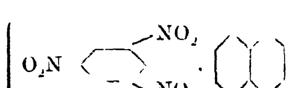
 braun[2]) F 110,5—111,5°

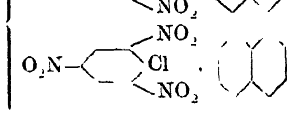
 schwarz[3]) F 124°

 dunkelbraun[4]) Zers. 50°

 rot[5]) F 152°

 rot[5]) F 115°

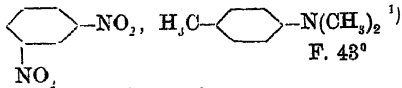
 gelblich[6]) F 152,5°

 kanariengelb[7]) F 75—76°

---

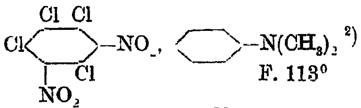
[1]) Pfeiffer, A. **412**, 266 [1917] [2]) Sudborough, P. Ch. S. **17**, 44, C. **1901**, I. 835 [3]) Noelting u. Sommerhoff, B. **39**, 76 [1906]. [4]) Jackson u. Clarke, B. **37**, 178 [1904]. [5]) Ciusa u. Vecchiotti, G. **43**, II, 91; C. **1913**, II, 1137. [6]) Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. [7]) Liebermann u. Palm, B. **8**, 378 [1875]. [8]) Sudborough u. Picton, C. **1906**, II, 31.

Eine bemerkenswert starke hypsochrome Wirkung des Halogens haben wir jedoch in folgendem Beispiel:



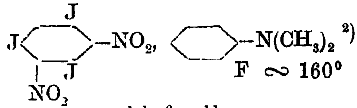
F. 43° [1]

fast schwarz



F. 113° [2]

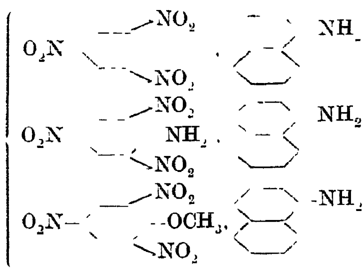
orangegelb



F ∾ 160° [2]

blaßgelb

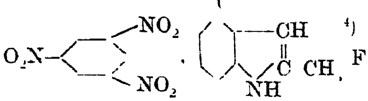
Der geringfügige Einfluß der Hydroxylgruppe geht schon aus der auf Seite 226 gegebenen Zusammenstellung analoger Trinitrobenzol- und Pikrinsäureverbindungen hervor. Die Wirkung der Methoxy- und Aminogruppe ist nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls nicht sehr stark



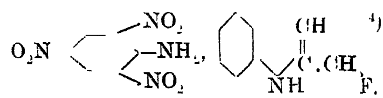
rot [3]) F 214°

rot [5]) F 203°

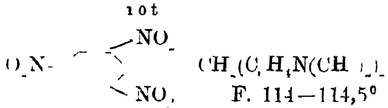
rot [3]) F 75°



rot, F 152° [4]

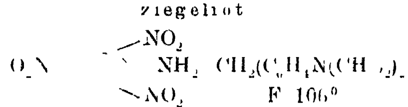


ziegelrot, F. 166° [4]



F. 114—114,5°

schwarz



F 106°

tiefschwarz [6])

2. Einfluß der benzoiden Komponente auf die Farbe [7]).

Während die Methylgruppen im nitroiden Kern hypsochrom wirken, verhalten sie sich im benzoiden Kern ausgesprochen bathochrom. Dieser farbvertiefende Einfluß der Methylgruppen ergibt sich besonders schon

---

[1]) van Romburgh, C 1911, II, 444 [2]) Jackson u Clarke B 37, 179 [1904] [3]) Sudborough P. Ch S 17, 44, C 1901, I, 835 [4]) Ciusa u Vecchiotti, G 43, II 91, C 1913, II 1137 [5]) Sudborough u Beard, Soc 97, 773; C. 1910, I, 2079 [6]) Lemoult, C r 135, 347 [1902], C 1902, II, 799. [7]) Siehe hierzu vor allem auch die Arbeit von H Franzen „Ueber den Einfluß von Substituenten auf die Farbe der Benzolpikrate" (J. pr [2] 98, 67 [1918]) Es werden interessante Beziehungen zwischen diesem Einfluß und der Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit von Phenylhydrazinen durch Substituenten aufgedeckt

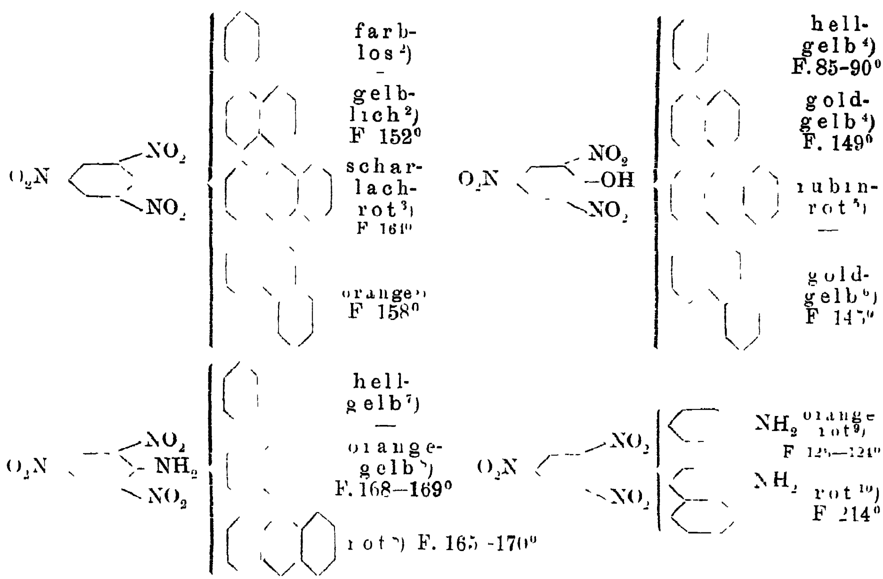
aus der tabellarischen Zusammenstellung farbiger Kohlenwasserstoffverbindungen auf Seite 222 Während die Stilbenverbindung des Trinitrobenzols rein gelb gefarbt ist, besitzt dessen Verbindung mit Hexamethylstilben eine schön zinnoberrote Farbe. Der fast farblosen Verbindung des Trinitrobenzols mit Benzol stellen sich die grünstichig gelbe Verbindung mit Durol und die rein gelbe Verbindung mit Hexamethylbenzol an die Seite.

Daß die Aethylen- und die Azetylenlücke ebenfalls bathochrom wirken, erkennen wir an folgendem Beispiel:

$2C_6H_3(NO_2)_3$, C_6H_5 CH_2 CH_2 C_6H_5 gelblich[1]) $2C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_5 . CH{=}CH$ C_6H_5 kanariengelb[1])

$2C_6H_3(NO_2)_3$, C_6H_5 $C{\equiv}C$ C_6H_5. gelb[1])

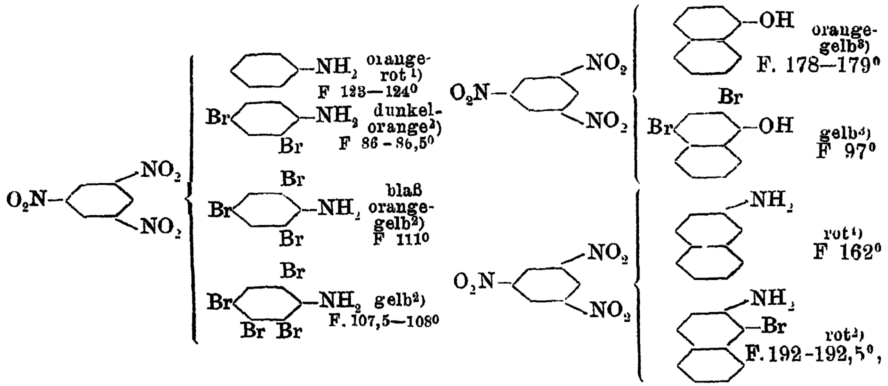
Einen stark bathochromen Einfluß üben ferner orthokondensierte Benzolkerne aus. So sind die Verbindungen mit Naphtalin immer tiefer farbig als die Verbindungen mit Benzol, die Verbindungen mit Anthrazen tiefer farbig als die Verbindungen mit Naphtalin:



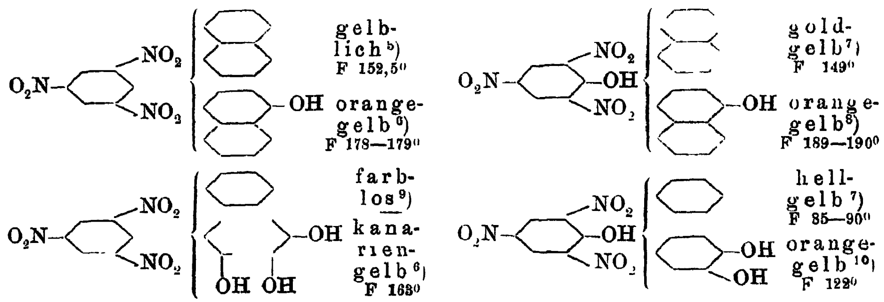
Hypsochrom dagegen wirkt die Halogenisierung des benzoiden Kerns.

---

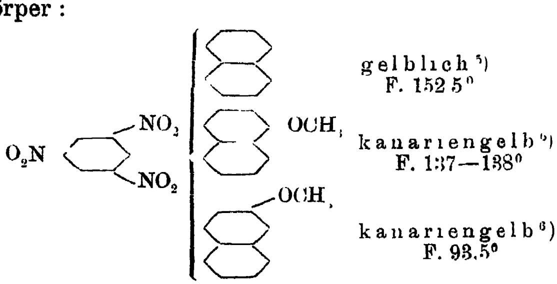
[1]) Sudborough, Soc 109, 1339. C 1917, I 950. [2]) Hepp. A. 215 376 [1882], Sudborough, l c. [3]) Sudborough, l. c [4]) Fritzsche, J 1857, 456. [5]) Berthelot Bl. [2] 7, 34 [1867]; J 1867, 604. [6]) Graebe, A 167, 137 [1873]. [7]) Mertens, B. 11, 844 [1878] [8]) Liebermann u Palm, B. 8, 378 [1875]. [9]) Hepp, A 215, 358 [1882] [10]) Sudborough, P Ch. S 17, 44, C 1901, I. 835

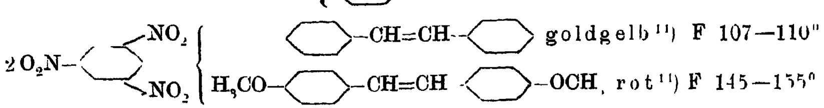


durch Einführung von Hydroxylgruppen wird die Farbe wiederum vertieft:



Auch die methoxylhaltigen Verbindungen sind tiefer farbig als ihre Grundkörper:

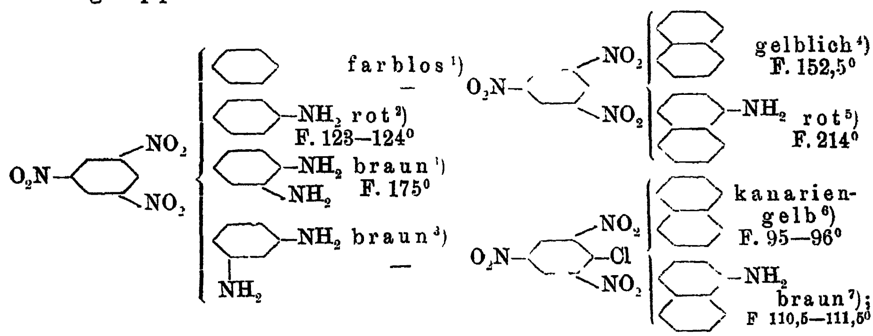




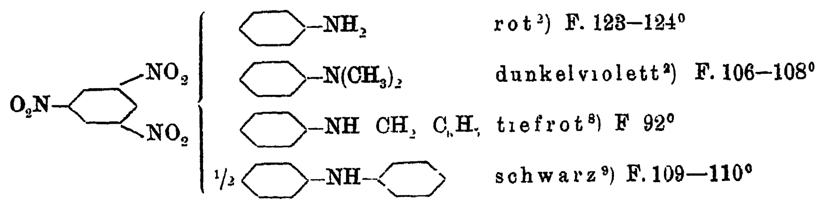
---

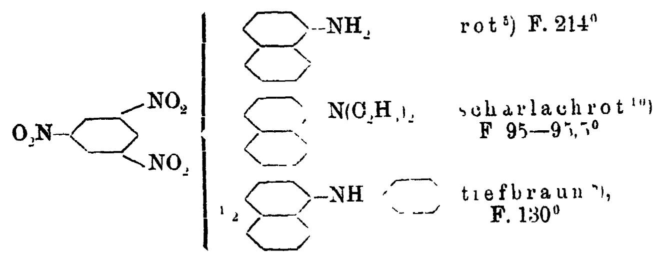
[1]) Hepp. A 215, 358 [1882]. [2]) Sudborough u. Beard, Soc 97, 773; C 1910, I, 2078 [3]) Soudborough u Beard, Soc 99. 209; C. 1911, I, 1124. [4]) Sudborough, P Ch S. 17, 44, C. 1901, I, 835 [5]) Sudborough, Soc. 109, 1339, C 1917, I, 950 [6]) Sudborough u. Beard, Soc. 99, 209; C 1911, I, 1124, 1125. [7]) Fritzsche, A 109, 248 [1859]. [8]) Marchetti, G. 12, 503 [1882]; J. 1882, 719. [9]) Hepp, A. 215, 376 [1882]. [10]) v Goedike, B. 26, 3043 [1893]. [11]) Pfeiffer, A. 412, 299 [1917].

Besonders ausgeprägt ist vor allem der bathochrome Einfluß der Aminogruppe:

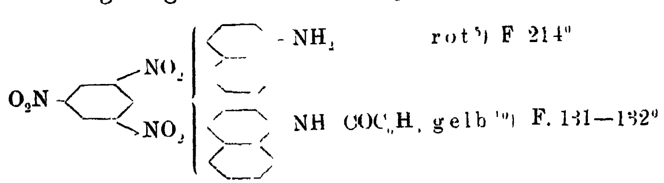


er wird noch verstärkt durch Alkylierung und Phenylierung:



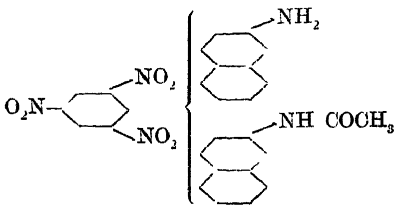


aber völlig aufgehoben durch Azylierung:



---

[1]) Hepp, A. **215**, 376 [1882]. [2]) Hepp, A **215**, 358 [1882]. [3]) Noelting u. Sommerhoff, B. **39**, 77 [1906]. [4]) Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. [5]) Sudborough, P. Ch. S. **17**, 44, C **1901**, I, 835. [6]) Liebermann u. Palm B **8**, 378 [1875]. [7]) Sudborough u. Picton, Soc. **89**, 583. C. **1906**, II, 31. [8]) Sudborough u. Beard, Soc. **97**, 773; C **1910**, I, 2078. [9]) Noelting u. Sommerhoff l. c. 78. [10]) Hibbert u. Sudborough, Soc. **83**, 1334, C. **1904**, I, 99



rot[1]) F. 162°

schwefelgelb[2]) F. 142°

c) Uebersicht über die wichtigsten Molekülverbindungen der Nitrokörper.

Im Folgenden werden die wichtigsten Molekülverbindungen der Nitrokörper systematisch zusammengestellt. Die erste Gruppe bilden die Verbindungen der Mononitrokörper; ihnen schließen sich die Verbindungen der Dinitro-, Trinitro- und Tetranitroreihe an. Bei weitem am umfangreichsten ist die „Trinitrogruppe"; sie bedarf daher einer weiteren Teilung. Die erste Untergruppe bilden hier die Kohlenwasserstoffverbindungen, zunächst die des Trinitrobenzols und seiner Homologen, dann die des Chlortrinitrobenzols, Aminotrinitrobenzols und der Pikrin- und Styphninsäure; darauf folgen die Vereinigungen der Trinitrokörper mit Phenolen, Phenoläthern, primären Aminen, sekundären Aminen, tertiären Aminen und stickstoffhaltigen Verbindungen sonstiger Art. Zum Schluß kommen noch einige Additionsprodukte mit Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern.

Bei jeder einzelnen Verbindung ist Zusammensetzung und Farbe angegeben.

1. Verbindungen der Mononitrokörper.

Verbindungen der Mononitrokörper, bei denen man mit Sicherheit sagen konnte, daß die Nitrogruppe maßgebend für die gegenseitige Bindung der Komponenten ist, kennt man noch nicht.

So könnte es sich bei den beiden Additionsprodukten

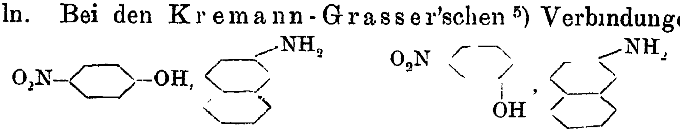
$$O_2N\cdot C_6H_5,\ 2C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ C(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_4$$ hellgelb[3]) und

$$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2,\ C_6H_5\cdot CH_3$$ gelbrot[4])

um Verwandte der Benzolverbindung des Triphenylmethans

$$CH(C_6H_5)_3,\ C_6H_6$$

handeln. Bei den Kremann-Grasser'schen[5]) Verbindungen



usw.

[1]) Sudborough P. Ch. S. **17**, 44; C. **1901**, I, 835. [2]) Sudborough, Soc. **79**, 522, C. **1901**, I, 1009. [3]) Haller u. Guyot Bl. [3] **17**, 879 [1897]; J. **1897**, 2178. [4]) O. Fischer, B. **15**, 677 [1882]. [5]) Kremann u. Grasser, M. **37**, 761 [1916].

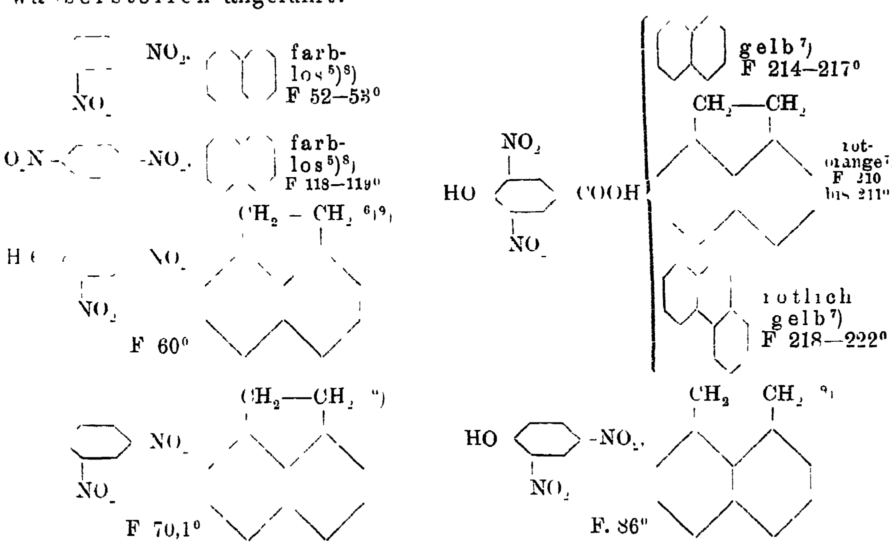
kommt Absättigung der phenolischen Hydroxylgruppe durch die Aminogruppe des β-Naphtylamins in Betracht. Für die Additionsprodukte des blaßgelben Dinitrosonitrophenols, eines nahen Verwandten der Pikrinsäure [1]), ist eine gemeinschaftliche Affinitätswirkung der Nitrogruppe und der beiden Nitrosoreste möglich:

$C_6H_2(NO)_2(NO_2)(OH)$, $C_{10}H_8$ blaßgelb $C_6H_2(NO)_2(NO_2)(OH)$, $C_{12}H_{10}$ gelb [3])
$C_6H_2(NO)_2(NO_2)(OH)$, $C_{14}H_{10}$ gelb [2]) $C_6H_2(NO)_2(NO_2)(OH)$, $C_6H_5 . NH_2$ rot.

Wenn demnach einfach zusammengesetzte Verbindungen der Mononitrokörper im festen Zustand kaum zu bestehen scheinen, so ist ihre Existenz in Schmelzen und Lösungen dennoch sichergestellt. Die Tatsache, daß sich Nitrobenzol und Anilin mit roter Farbe ineinander lösen [4]), ist nur unter der Annahme verständlich, daß die beiden Verbindungen eine lockere Vereinigung miteinander geben.

2. Verbindungen der Dinitrokörper.

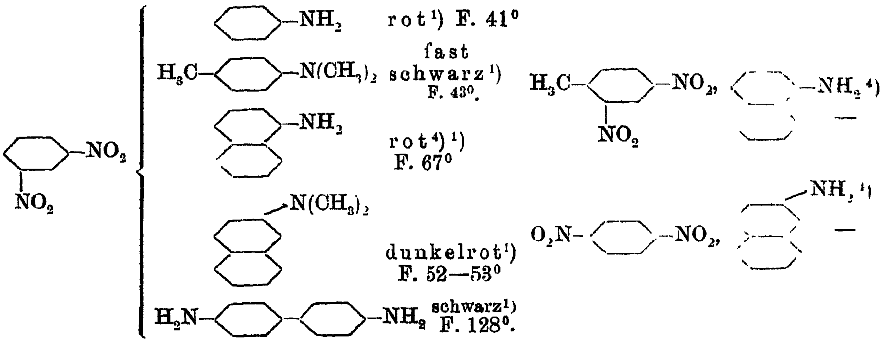
Zunächst seien einige Vereinigungen von Dinitrokörpern mit Kohlenwasserstoffen angeführt:



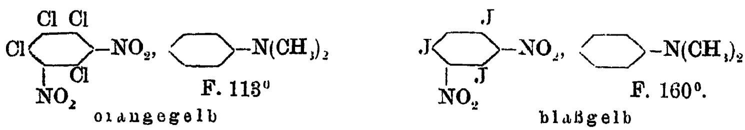
Diesen Körpern schließen sich Verbindungen der Dinitrobenzole mit Aminen an.

---

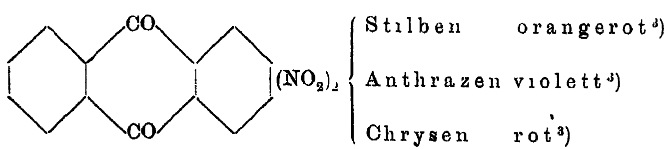
[1]) Willgerodt, B. 24, 592 [1891], J. pr. [2] 45, 148 [1892]; die Konstitutionsformel des Dinitrosonitrophenols ist unsicher. [2]) $C_{14}H_{10}$ = Anthrazen. [3]) $C_{12}H_{10}$ = Azenaphten. [4]) Ostromißlensky, B. 44, 268 [1911]. [5]) Hepp, A. 215, 379 [1882]. [6]) Buguet, C. r. 149, 857 [1909]; C. 1910, I, 103. [7]) Morgenstern, M. 31, 285 [1910]. [8]) Kremann u. Grasser, M. 37, 723, 761 [1917]. [9]) Kremann u. Haas, M. 40, 189, 204 [1919].

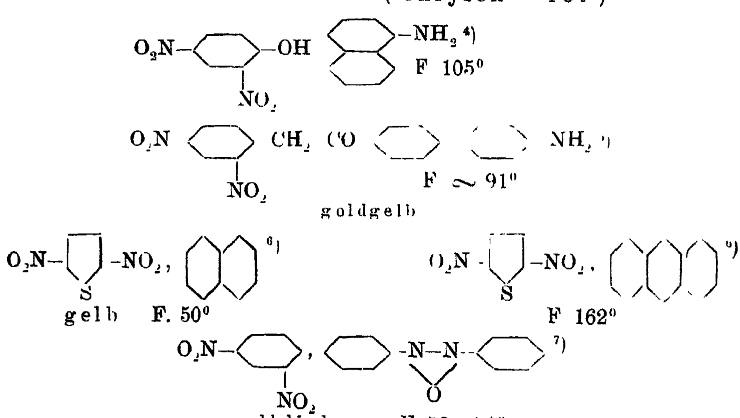


Daß auch die halogenisierten Dinitrobenzole genügend Affinität zur Bindung von Aminen besitzen, zeigen die von Jackson und Clarke²) dargestellten Additionsprodukte:



Als weitere Vertreter der Verbindungen der Dinitrokörper seien noch die folgenden erwähnt:





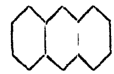
---

¹) van Romburgh, Konıngl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 19, 1432; C 1911, II, 444. ²) Jackson u. Clarke, B. 37, 176 [1904]. ³) J. Fritzsche, Z 1869, 114, J 1867, 603; 1868, 398. ⁴) Kremann u. Grasser, M. 37, 761 [1917]. ⁵) Pfeiffer, A. 412, 302 [1917]. ⁶) Rosenberg, B 18, 1778 [1885]. ⁷) Meisenheimer u. Smolnikoff, B. 53, 369 [1920]

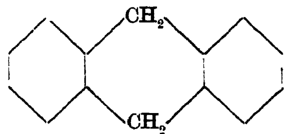
3. Verbindungen der Trinitrokörper.

a) Kohlenwasserstoffverbindungen des symmetrischen Trinitrobenzols und seiner Derivate[1]).

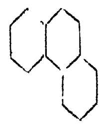
$C_6H_3(NO_2)_3$,  farblos[2]) —

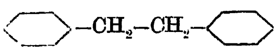
$C_6H_3(NO_2)_3$,  scharlachrot[3]) F 164°

$C_6H_3(NO_2)_3$,  gelblich[2])[3]) F. 152,5°

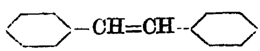
$2C_6H_3(NO_2)_3$, 

gelb[3]) F 92—92,5°

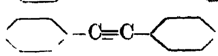
$C_6H_3(NO_2)_3$,  orange[3]) F. 158°

$2C_6H_3(NO_2)_3$, 

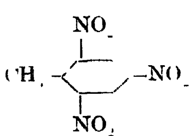
gelblich[3]) F. 102°

$2C_6H_3(NO_2)_3$, 

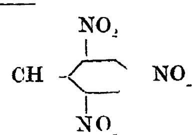
kanariengelb[3]) F. 120°

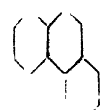
$2C_6H_3(NO_2)_3$, 

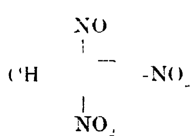
gelb[3]) F. 96°

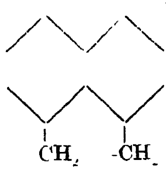


 [2]) farblos F 97–98°

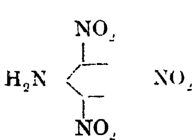


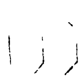
 [4]) F. = 84°

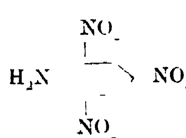




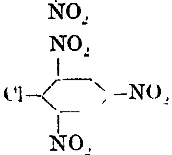
[4]) F. = 109°



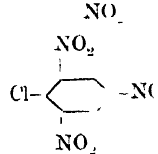
 orangegelb[5]) F 168–169°

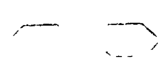


 rot[5]) F 165 bis 170°



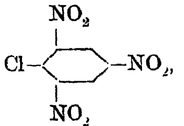
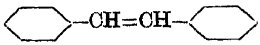
 blaßgelb[6]) —

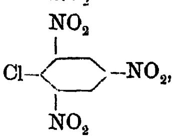
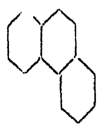


 [7])

---

[1]) Mit Ausschluß der Verbindungen der Pikrin und Styphninsäure. [2]) Hepp, A 215, 376 [1882]. [3]) Sudborough, Soc. 109, 1339; C 1917, I, 950. [4]) Buguet, C. r. 149, 857 [1909]; C 1910, I, 103. [5]) Liebermann u. Palm, B. 8, 378 [1875]. [6]) Mertens. B. 11, 844 [1878] [7]) Bruni u. Ferrari Ch. Z 30. 568 [1906]; C. 1906, II, 610

,  dunkelgelb[16]) F 70–71°

,  zitronengelb[16]) F. 88°

b) Kohlenwasserstoffverbindungen der Pikrinsäure und Styphninsäure.

$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 = A$

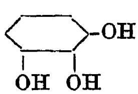
A, C_6H_6 hellgelb[1]) F. 85–90°
A, $C_6H_2(CH_3)_4$ (1, 2, 3, 4) gelb[2]) F 92 bis 95°
A, $C_6(CH_3)_6$ orangegelb[3]) F 170°
A. $C_{10}H_8$ goldgelb[4]) F. 149°
A, $C_{10}H_6(CH_3)_2$ orangegelb[5])
A, $C_{13}H_{10}$ (Fluoren) rotbraun[6]) F 79 bis 80°
A, $C_{14}H_{10}$ (Anthrazen) rubinrot[7]) —
A, $C_{14}H_{10}$ (Phenanthren) goldgelb[8]) F 145°
A, $C_{16}H_{10}$ (Pyren) rot[9]) F. 222°

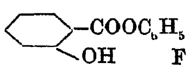
$C_6H(OH)_2(NO_2)_3 = B.$

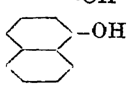
A, $C_{18}H_{12}$ (Chrysen) rot[10]) —
3 A, $C_{10}H_7$ CH=CH . $C_{10}H_7$ (α, α) braun-rot[11]) F 210°
2 A, C_6H_5 C≡C . C_6H_5 hellgelb[12]) F 111°
A, $C_{10}H_{16}$ (Pinen) strohgelb [3]) F. 133°

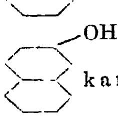
B, $C_{12}H_{10}$ (Azenaphten) orange[11]) F 153 154°
B, $C_{14}H_{10}$ (Phenanthren) gelblich rot[14]) F 125–126°
B, $C_{10}H_7Br$ (α) gelb[11]) F. 107–108°.

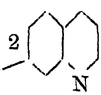
c) Phenol- und Phenolatherverbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate[15]).

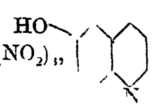
$C_6H_3(NO_2)_3$,  kanariengelb F. 163°

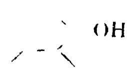
$C_6H_3(NO_2)_3$,  hellgelb F 85°

$C_6H_3(NO_2)_3$,  orangegelb F. 178–179°

$C_6H_3(NO_2)_3$,  kanariengelb F. 158–158,5°

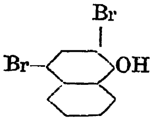
$C_6H_3(NO_2)_3$, 2  grünlich gelb F 199–200°

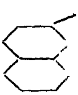
$C_6H_3(NO_2)_3$,  bräunlich gelb F 193–195°

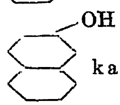
$C_{10}H_5(NO_2)_3$,  rot F 117°

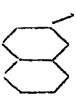
---

[1]) Fritzsche, A. **109**, 247 [1859]; Kuriloff, Ph Ch. **23**, 676 [1897] [2]) Tohl, B. **21**, 905 [1888], Zusammensetzung unbestimmt. [3]) Friedel u Crafts, A ch [6] **10**, 417 [1887]; J. **1887**, 751. [4]) Ssaposchnikow u W Rdultowsky, Ph Ch. **49** 689 [1904], Fritzsche, J. **1857**, 456 [5]) Giovanozzi, G. **12**, 148 [1882] [6]) Fittig u. Schmitz, A. **193**, 136 [1878] [7]) Berthelot, Bl. [2] **7**, 34 [1867], J. **1867**, 604 [8]) Graebe, A. **167**, 138 [1873]; Fittig u. Ostermayer, A. **166**, 361 [1873]. [9]) Fittig u Hintz, B. **10**, 2143 [1877] [10]) Galletly, J. **1864**, 532. [11]) Elbs, J. pr. [2] **47**, 57 [1893]. [12]) Bruni u. Tornani, Atti [5] **14**, I, 154 [1905]; C. **1905**, I, 1147. [13]) Lextreit, Bl. **46**, 117 [1886]; J. **1886**, 612; Tilden u. Forster. Soc. **63**, 1388 [1893]; J. **1893**, 1556 [14]) Gibson, Soc. **93**, 2098 [1908]; C. **1909**, I, 526. [15]) Sudborough u. Beard, Soc **99**, 209; C **1911**, I, 1124, 1125. [16]) Liebermann u Palm, B **8**. 378 [1875].

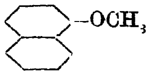
$C_6H_3(NO_2)_3$,  gelb F 97°

$C_{10}H_5(NO_2)_3$,  orangerot F. 142°

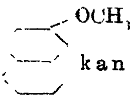
$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$,  kanariengelb F. 110°

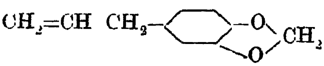
$2C_{10}H_5(NO_2)_3$,  hellrot F. 148°

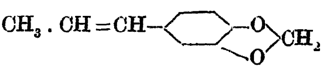
$2C_6H_3(NO_2)_3$,  hellrot[1]) F 36,5°

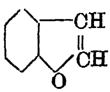
$C_6H_3(NO_2)_3$,  kanariengelb[1]) F 137–138°

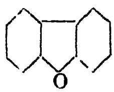
$C_6H_3(NO_2)_3$,  goldgelb[1])

$C_6H_3(NO_2)_3$,  kanariengelb[1]) F. 93,5°

$C_6H_3(NO_2)_3$,  goldgelb[1]) F 51°

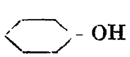
$C_6H_3(NO_2)_3$,  hellrot[1]) F 85–86°

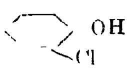
$C_6H_3(NO_2)_3$,  hellgelb[1]) F 103,5–104°

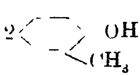
$C_6H_3(NO_2)_3$,  zitronengelb[1]) F. 96°

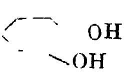
d) Phenol- und Phenolatherverbindungen der Pikrinsaure

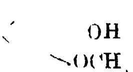
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3 = A$

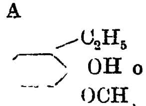
2 A,  hellgelb[2]) F 53°

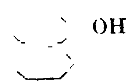
A,  hellgelb[2]) F 81 82°

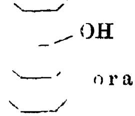
3 A. 2  orange[2]) F. 88°

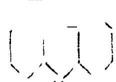
A,  orangegelb[2]) F 122°

A,  orange[2]) F. 86°

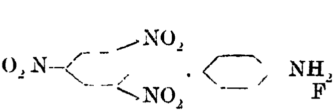
A,  orange[1]) F. 90°

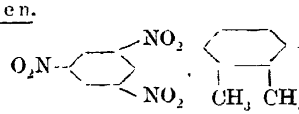
A  orangegelb[1]) F. 189 190°

A,  orangegelb[1]) F. 155°

A  gelb[5]) F 94°

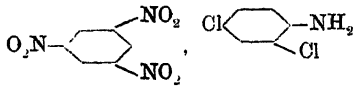
e) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit primaren Aminen.

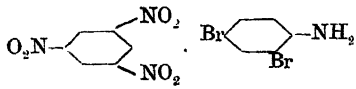
 orangerot[6]) F 123–124°

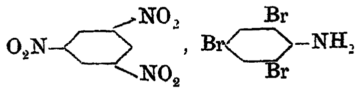
 rot[7]) F. 125–128°

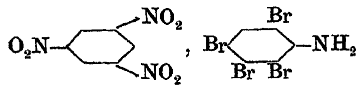
---

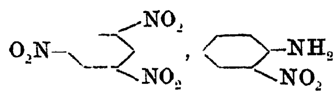
[1]) Sudborough u. Beard, Soc. **99**, 209 [1911]; C **1911**, I, 1124. [2]) v. Goedike, B **26**, 3042 [1893] [3]) Marchetti, G. **12**, 503 [1882]; J **1882**, 719 [4]) Marchetti, l. c.; Kuriloff, Ph. Ch. **23**, 673 [1897]. [5]) Goldschmiedt u v. Schmidt, M **2**, 15 [1881]. [6]) Hepp, A **215**, 358 [1882] [7]) Noelting u Sommerhoff, B. **39**, 76 [1906]

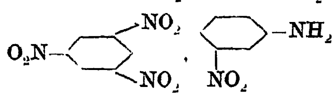

hellrot¹) F. 91°

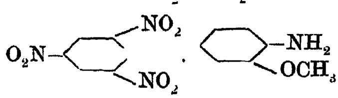

dunkelorange¹) F. 86–86,5°

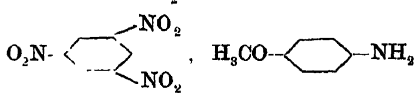

blaß orangegelb¹) F. 111°

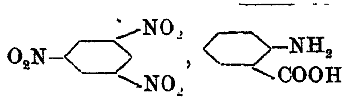

gelb¹) F. 107,5–108°

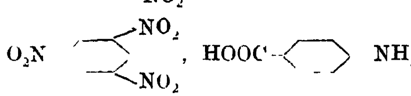

bräunlich gelb¹) F 91°

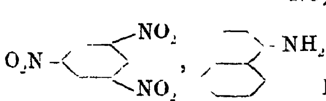

gelb¹) F. 98°

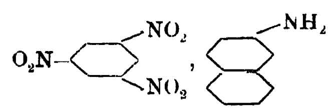

braunrot¹) F. 98°

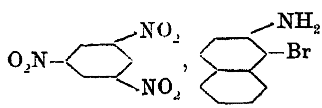

schwarz¹) F. 81–82°

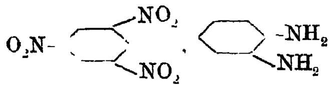

orangegelb¹) F. 192–193°

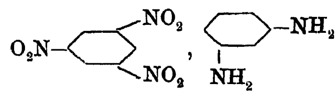

rot¹) F 151°

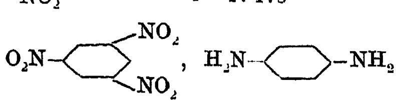

rot²) F. 214°


rot²) F 162°

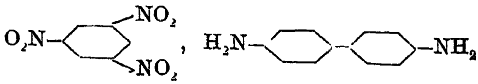

rot¹) F 192–192,5°


braun³) F. 175°

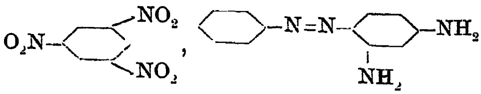

braun³) —


schwarzbraun³) —

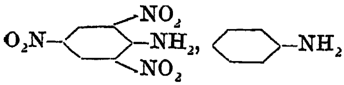
¹) Sudborough u Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2077, 2078 ²) Sudborough, P Ch. S. **17**, 44; C **1901**, 1, 835 ³) Noelting u. Sommerhoff, B. **39**, 77 [1906].



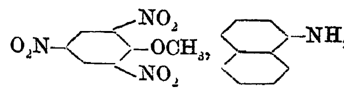
schwarz [3]) —



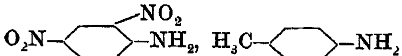
schwarz [1]) F. 144°



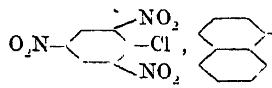
dunkelrot [4]) —



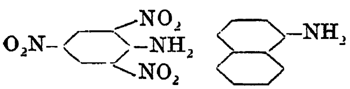
rot [2]) F. 75°



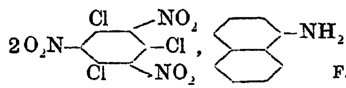
schwarz [5]) —



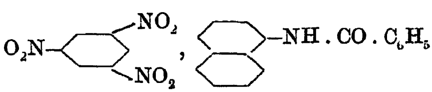
braun [6]) F 110,5—111,5°



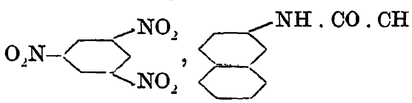
rot [2]) F 203°



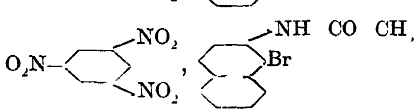
dunkelbraun [6]) F. 149—150°



gelb [7]) F. 131—132°

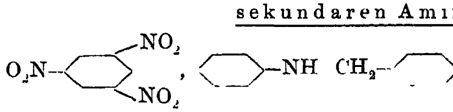


schwefelgelb [8]) F. 142°

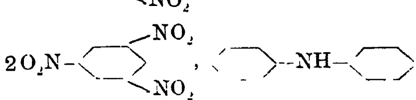


hellgelb [1]) F. 125°

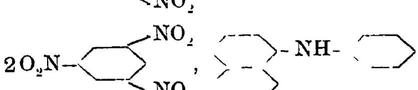
f) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit sekundaren Aminen.



tiefrot [1]) F 92°

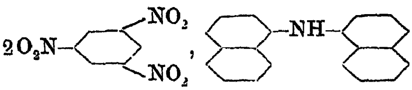


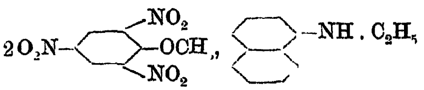
schwarz [9]) F 109—110°

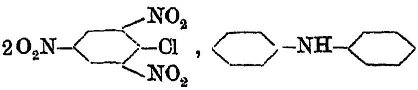


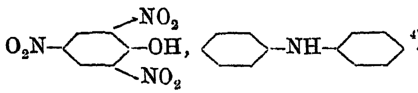
tiefbraun [1]) F. 130°

[1]) Sudborough u. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2078, 2079. [2]) Sudborough, P. Ch. S **17**, 44; C. **1901**, I, 835 [3]) Noelting u. Sommerhoff, B. **39**, 77 [1906]. [4]) Mertens, B **11**, 843 [1878], Hepp, A. **215**, 359 [1882]. [5]) Mertens B **11**, 843 [1878], nicht analysiert [6]) Sudborough u. Picton, Soc. **89**, 583; C. **1906**, II, 31. [7]) Hibbert u Sudborough, Soc **83**, 1334; C **1904**, I, 99. [8]) Sudborough, Soc. **79**, 522· C. **1901**, I, 1009. [9]) Noelting u. Sommerhoff, l. c. 78.

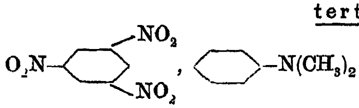

braun[1]) F. 156—157°

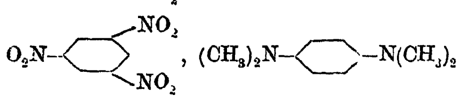

dunkelrot[2]) F. 86°

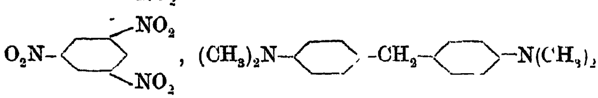

tiefrot[3]) F. 65—66° (63—64°)

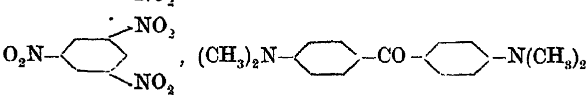

[4]).

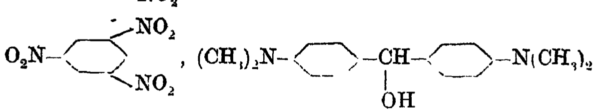
g) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit tertiären Aminen.

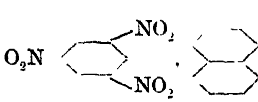

dunkelviolett[5]) F. 106—108°

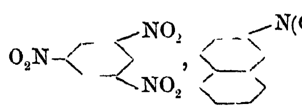

schwarz[1]) F. 142°

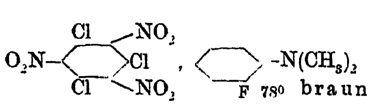

schwarz[1]) F. 114—114,5°

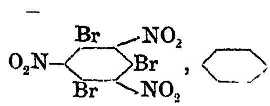

dunkelrot[1]) F 123°

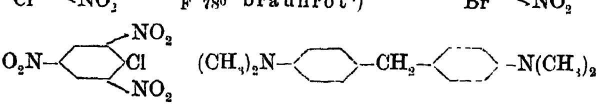

schwarz[1]) F. 75,5°


scharlachrot[6]) F. 95—95,5°


schwarz[6]) F 116°


F 78° braunrot[7])

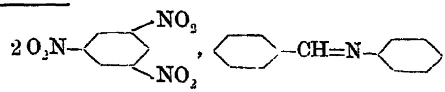

dunkelbraun[7]) Zers. 50°

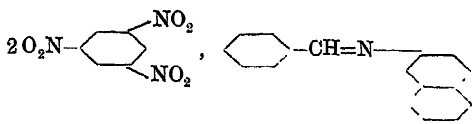

tiefschwarz[8]). F. 71°

[1]) Sudborough u. Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I, 2078, 2079. [2]) Sudborough u. Picton, Soc. **89**, 583; C. **1906**, II, 31. [3]) Herz, B. **23**, 2540 [1890]; Wedekind, B. **33**, 434 [1900]. [4]) Kremann u. Schadinger, M **40**, 53 [1919]. [5]) Hepp, A. **215**, 358 [1882]. [6]) Hibbert u. Sudborough, Soc. **83**, 1334; C. **1904**, I, 99. [7]) Jackson u. Clarke, B. **37**, 176 [1904]. [8]) Lemoult, C. r. **135**, 346 [1902]; C. **1902**, II, 798.

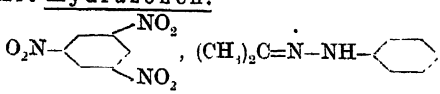
h) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit sonstigen stickstoffhaltigen Substanzen.

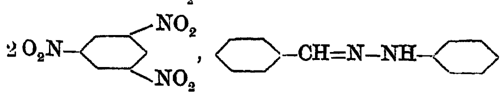
Mit Anilen:

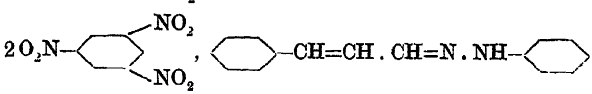

gelb[1]) F. 112°

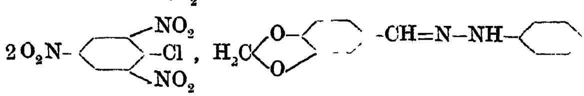

tiefgelb[1]) F 150,5°.

Mit Hydrazonen:

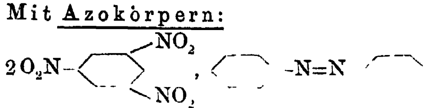

rotbraun[1]) F. 86,5—87°


dunkelrot[1]) F. 134°

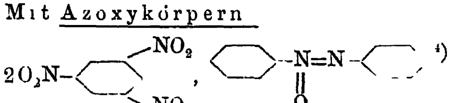

braunrot[1]) F. 164,5°

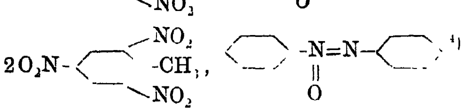

fast schwarz[2]) F. 123°.

Mit Azokörpern:

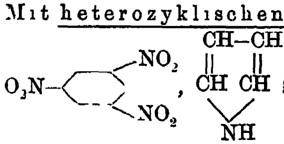

orange[3]) F. 131—132°

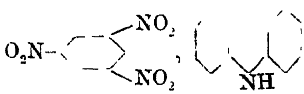
Mit Azoxykörpern


hellgelb F 123—124°

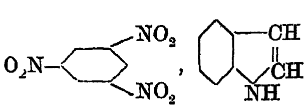

gelblich F 64—66°

Mit heterozyklischen Basen

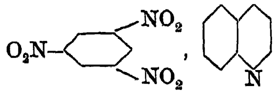

gelb[5]) F. 95°


orangerot[1]) orangegelb[6]) F. 204°

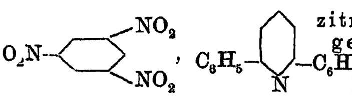
[1]) Sudborough u. Beard Soc **97** 773, C. **1910**, I, 2079. [2]) Ciusa u. Agostinelli, Atti [5] **16**, I, 409; C. **1907**, I, 1537. [3]) Hofmann u. Kirmreuther, B. **43**, 1764 [1910]; siehe hier auch die tief-rote Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3$, $2N_2H_4$. [4]) J. Meisenheimer u. Smolnikoff, B. **53**, 368, 369 [1920]. [5]) Romburgh, Rec. **14**, 68 [1895]. [6]) Ciusa u. Vecchiotti, G **43**, II, 91; C **1913**, II, 1137



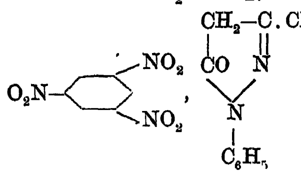
goldgelb [1]) F. 187°



farblos [2]) [3]) F. ∾ 75°

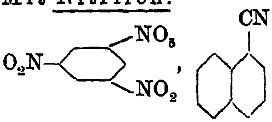


zitronengelb [2]) F. 113°

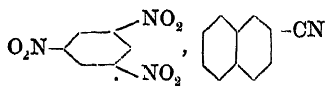


rubinrot [2]) F. 92°

Mit Nitrilen:

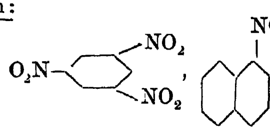


gelblich [4]) F. 88°



gelblich [4]) F 95°.

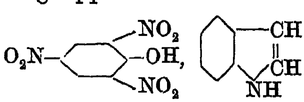
Mit Nitrokörpern:



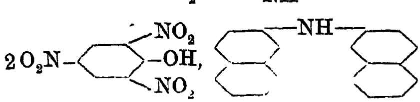
gelblich [4]) F. 72—73°

l) Verbindungen der Pikrinsäure mit stickstoffhaltigen Substanzen.

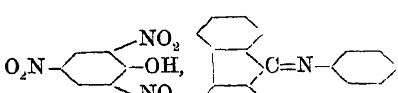
Es sollen hier nur diejenigen Verbindungen angeführt werden, bei denen im Sinne der Ausfuhrungen auf Seite 225 Affinitätsabsättigung der Nitrogruppen anzunehmen ist:



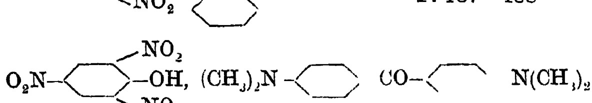
rot [9]) —



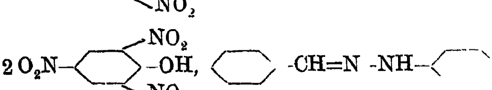
rotbraun [5]) F 164—165°



granatrot [6]) F. 187—188°



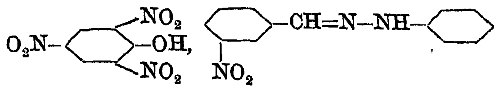
purpurrot [7]) F 156—157°



dunkelviolett [8]) F. 117°

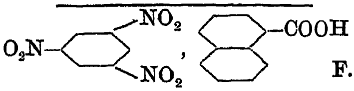
---

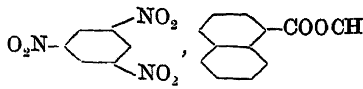
[1]) Romburgh, Rec. **14**, 68 [1895]. [2]) Sudborough u. Beard, Soc **97**, 773, C **1910**, **I**, 2079, 2080. [3]) Noelting u. Sommerhoff, B. **39**, 76 [1906] (Mol-Verh. 2 1). [4]) Sudborough, Soc. **109**, 1339; C. **1917**, I, 950. [5]) Benz, B. **16**, 20 [1883]. [6]) Reddelien, J. pr. [2] **91**, 241 [1915]. [7]) Fehrmann, B. **20**, 2846 [1887]. [8]) Ciusa u. Vecchiotti, Atti [5] **20**, II, 377; C. **1912**, I, 129 [9]) Baeyer u. Heinr. Caro, B **10**, 1263 [1877]


dunkelrot[1])
F. 118°

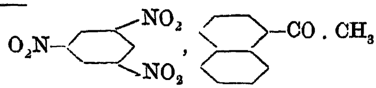
k) Verbindungen des Trinitrobenzols und seiner Derivate mit Säuren, Estern, Ketonen und Aldehyden.

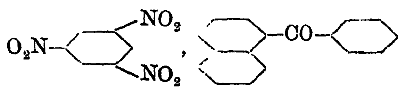
Mit Säuren und Estern·

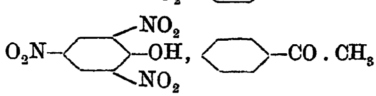

gelblich[2])
F. 182,5°

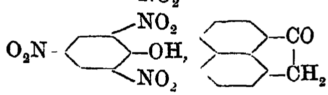

gelblich[2])
F. 107°

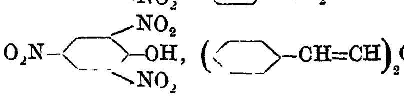
Mit Ketonen:


schwefelgelb[2])
F. 112°

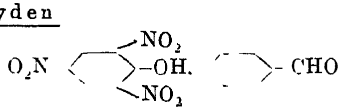

gelblich[2])
F. 89°

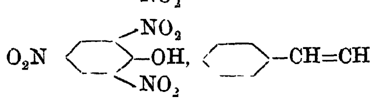

hellgelb[3])
F. 53°


[4]) gelb F 113°

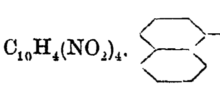

orange[3]).
F 113—114°

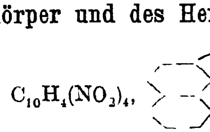
Mit Aldehyden

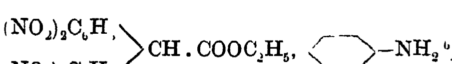

hellgelb[3])
F. 70–72°

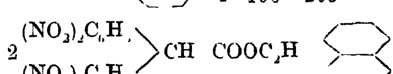

hellgelb[3]).
F 66—67°

4. Verbindungen der Tetranitrokörper und des Hexanitroäthans.


rot[5])
F. 190—195°


orangegelb[5])
F 190—200°


goldgelb Zers 96,5°


weiß F 1 6°

$C_2(NO_2)_6$, $nC_{10}H_8$ rot[7]) —

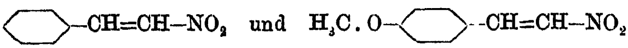
---

[1]) Ciusa u. Vecchiotti, Atti [5] **20**, II. 377; C **1912**, I, 129. [2]) Sudborough, Soc. **109**, 1339, C. **1917**, I, 950 [3]) Reddelien, J. pr. [2] **91**, 239 ff. [1915], v. Goedike, B. **26**, 3046 [1893]. [4]) Graebe u Jequier, A. **290**, 200 [1896]. [5]) Sudborough u. Beard, Soc. **99**, 209; C. **1911**, I, 1125. [6]) Werner u. Summerer, B **39**, 1291, 1292 [1906]. [7]) Will, B. **47**, 964 [1914]

Anhang.

a) Halochrome Verbindungen der Nitrokörper [1]).

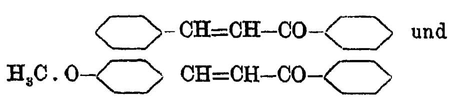
Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, geben die einfacheren aromatischen Nitrokörper, wie Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol und s-Trinitrobenzol mit Zinntetrachlorid und Säuren keine Halochromieerscheinungen; hingegen lösen sich ω-Nitrostyrol und p-Methoxy-ω-nitrostyrol



in diesen Reagentien mit starker Farbvertiefung:

0,01 g	Benzol 1 ccm	Benzol + $SnCl_4$ 1 ccm	H_2SO_4 1 ccm	$HClO_4$ (70%ig) 1 ccm
Nitrobenzol	farblos	farblos	gelbstichig [3])	gelbstichig [3])
m-Dinitrobenzol	farblos	farblos	farblos	fast farblos
s-Trinitrobenzol	farblos	farblos	farblos	fast farblos
ω-Nitrostyrol	gelbstichig	grünstichig gelb	satt gelb	gelb
Methoxynitrostyrol	gelbstichig	orange	orangerot [2])	orangerot

Es zeigen also gerade diejenigen Nitrokörper halochrome Eigenschaften, welche in ihrer Konstitution den Chalkonen



besonders nahe stehen; für diese aber ist die Bildung farbiger Verbindungen charakteristisch.

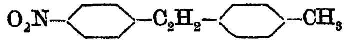
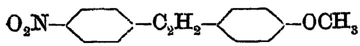
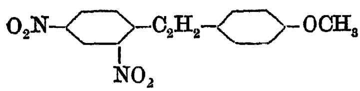
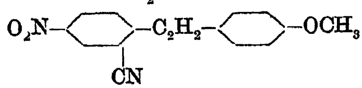
Den Nitrostyrolen schließen sich weitgehend die Nitrostilbene an. Zwar geben die einfacheren Nitrostilbene kaum merkbare Farbvertiefungen mit Säuren und Salzen; führt man aber in diese Nitrokörper Methyle oder noch besser Methoxyle ein, so entstehen Verbindungen mit ausgeprägten halochromen Eigenschaften. Dabei ist die Tatsache von besonderem Interesse, daß von den drei isomeren p-Nitromethoxystilbenen

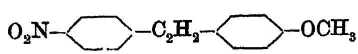
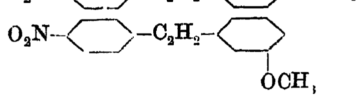
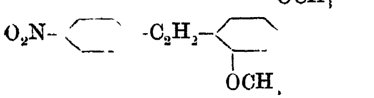
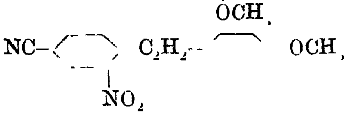
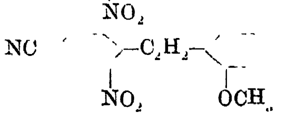
$$O_2N . C_6H_4 . CH{=}CH . C_6H_4 . OCH_3$$

mit verschieden gestelltem Methoxyl die p-Verbindung die tiefsten, die m-Verbindung die wenigst tiefen Farben erzeugt, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der drei isomeren Methoxyketone

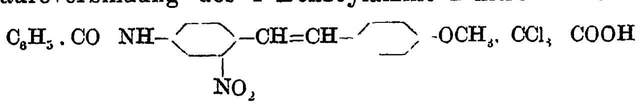
$$R . CO\ \ CH{=}CH . C_6H_4 . OCH_3.$$

[1]) Pfeiffer, A. 412, 271 [1917] [2]) Aus der frischen Lösung läßt sich durch Eingießen in kaltes Wasser unverändertes Methoxynitrostyrol gewinnen. [3]) Die Farbe ist unrein.

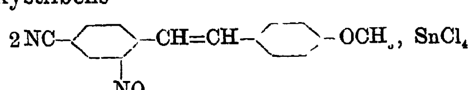
0,01 g	Benzol 2 ccm	Benzol + $SnCl_4$ 2 ccm	Trichlor-essigsäure 2 ccm
	gelbstichig	orangegelb	tiefgelb
	hellgrünstichig gelb	orange	orangegelb
	grünstichig gelb	orange	orangegelb
	grünstichig gelb	orange	orangegelb

0,01 g	Benzol 2 ccm	Essigsäure 2 ccm	Trichlor-essigsäure 2 ccm
	grünstichig gelb	tiefgrünstichig gelb	orangefarben
	fast farblos	grünstichig gelb	tiefgelb
	blaß grünstichig gelb	grünstichig gelb	gelborange
	grünstichig gelb	gelb	orangerot
	grünstichig gelb	gelb	orangefarben

In fester kristallisierter Form konnten bisher nur zwei halochrome Verbindungen der Nitrokörper erhalten werden, die orangefarbene Trichloressigsäureverbindung des 4-Benzoylamino-2-nitro-4′-methoxystilbens



und die ebenfalls orangefarbene Zinntetrachloridverbindung des 4-Cyan-2-nitro-4′-methoxystilbens



Die freien Nitromethoxystilbene haben die interessante Eigenschaft, im festen Zustand in zwei farbverschiedenen Formen aufzutreten, einer gelben

und einer orangen; den orangefarbenen Additionsprodukten liegt jedesmal die gelbe Modifikation der Nitrokörper zugrunde.

Die Ursache der Halochromieerscheinungen der Nitrokörper ist vielleicht, entsprechend den theoretischen Ueberlegungen bei den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone und Aldehyde, darin zu suchen, daß sich durch die Anlagerung des Metallsalzes resp. der Säure an die Sauerstoffatome der Nitrogruppe ein ungesättigtes, also chromophores Stickstoffatom herausbildet:



b) Molekülverbindungen der Nitrosokörper.

Die einzigen Verbindungen dieser Art, die ich in der Literatur finden konnte, leiten sich vom p-Nitrosodimethylanilin ab. Sie unterscheiden sich in ihrer Farbe meist wesentlich von dem grün gefärbten freien Nitrosokörper; Gesetzmäßigkeiten lassen sich aber noch nicht erkennen:

$2(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $C_6H_5.OH$ braun [2]) F. 91°
$2(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $C_6H_4(OH)_2$ (o) olivengrün [1]) F. 125°
$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $2C_6H_4(OH)COOH$ dunkelrot [1]) F. 110°
$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $2C_6H_2Cl_3OH$ dunkelrot [1]) F. 91°
$CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $2C_6H_2Br_3OH$ dunkelrot [1]) —
$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $C_6HCl_3(OH)_2$ (m-) dunkelblau [1]) —
$2(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $C_6HBr_3(OH)_2$ (m-) hellolivengrün [1]) F. 115°
$2(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $C_6H_5.NH_2$ dunkelstahlblau [3]) F. 93°
$2(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $C_6H_4(CH_3)NH_2$ (p-) stahlblau [1]) [2]) —
$(CH_3)_2N\ C_6H_4\ NO$, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (m-) (2·3 und 1 3) [2]) F 48° u 26°
$2(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$, $3C_{10}H_7.NH_2$ (β) [2]) F 86°
$(CH_3)_2N.C_6H_4$ NO, 4 Pyridin F. 4,3° [4])

3. Rein organische Molekülverbindungen sonstiger Art.

In diesem Kapitel werden diejenigen rein organischen Molekülverbindungen zusammengefaßt, die weder ein Chinon, noch einen Nitrokörper als Komponente enthalten [5]). Ueber die Konstitution dieser

[1]) Torrey u. Gibson, Am. **35**, 246, C **1906**, I, 1412, die Autoren stellen die Additionsprodukte des Nitrosodimethylanilins den Chinhydronen an die Seite [2]) Kremann, M. **25**, 1311 [1904] [3]) Kremann, M. **25**, 1253 [1904]. [4]) Kremann u. Wlk, M. **40**, 63 [1919]. [5]) Ueber die Verbindungen der Karbonsäuren untereinander und mit Aldehyden und Ketonen usw. ist schon früher im Zusammenhang mit den entsprechenden Verbindungen anorganischer Säuren berichtet worden

geradezu zahllosen Verbindungen können wir noch keine positive Aussage machen; sie sind meist[1]) durch bloßen Zufall — beim Umkristallisieren organischer Substanzen — erhalten und noch nicht vergleichend untersucht worden. Es muß daher genügen, wenn an dieser Stelle eine Auswahl der bisher beschriebenen Verbindungen genannter Art gegeben wird. Die Einteilung ist so getroffen, daß zunächst alle Verbindungen, die einen Kohlenwasserstoff als Komponente enthalten, besprochen werden, dann folgen der Reihe nach die Verbindungen der organischen Halogenide, der Alkohole, der Phenole, der Aether, der Aldehyde und Ketone, und der stickstoffhaltigen Substanzen.

a) Verbindungen der Kohlenwasserstoffe.

Die bekannteste Verbindung zweier Kohlenwasserstoffe miteinander ist die gegenseitige Vereinigung von Triphenylmethan und Benzol:

$(C_6H_5)_3CH,\ C_6H_6$ [2]),

der sich noch die folgenden Additionsprodukte anschließen:

$(C_6H_5)_3CH,\ C_6H_5 . NH_2$ [3])[4]) F. 84°	$(C_6H_5)_2CH . C_6H_4NH_2,\ C_6H_6$ [5]) —
$(C_6H_5)_3CH,\ C_6H_4(CH_3)NH_2$ (o-) [3]) —	$C_6H_5 . CH(C_6H_4NH_2)_2,\ C_6H_6$ [6]) F. 106°
$(C_6H_5)_3CH,\ C_4H_4S$ [4])	$(C_6H_5)_2CH\ C_4H_3S,\ C_6H_6$ [7]) F 48°
$(C_6H_5)_3CH,\ C_4H_4NH$ [4])	$(C_6H_5)_2CH\ CH(C_6H_5)_2,\ C_6H_6$ [8]) usw.

Alle diese Verbindungen gehören unzweifelhaft demselben Konstitutionstypus an, wie schon daraus hervorgeht, daß nach Hartley und Thomas [4]) die Benzol-, Thiophen-, Pyrrol- und Anilinverbindungen des Triphenylmethans, die samtlich rhombisch kristallisieren, isomorph zueinander sind. Werner [9]) vermutet, daß die gegenseitige Bindung der Komponenten durch eine Nebenvalenz erfolgt, die von dem Wasserstoffatom der CH-Gruppe des Triphenylmethanmoleküls ausgeht.

$(C_6H_5)_3C{-}H\ \ A.$

Der ungesättigte Charakter dieses Wasserstoffatoms kommt nach Werners Ansicht dadurch zustande, daß die drei Phenylreste soviel Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms fur sich beanspruchen, daß nur noch ein Teil der Affinität des Wasserstoffatoms vom zentralen Kohlenstoffatom abgesättigt werden kann.

Von den zahlreichen weiteren Benzolverbindungen organischer Substanzen seien nur die folgenden herausgegriffen:

---

[1]) Neuere systematische Untersuchungen, auf die mehrfach hingewiesen wird. ruhren von Kremann und seinen Mitarbeitern her [2]) Anschutz, A. **235**, 208 [1886]. [3]) Werner u. Summerer, B **39**, 1289 [1906] [4]) Hartley u. Thomas, C **1906**, I, 1615; **1906**, II, 954. [5]) Beilst. III, Bd. II, 641. [6]) Beilst. III, Bd. IV, 1042. [7]) Levi, B **19**, 1625 [1886] [8]) Anschütz, A. **235**, 211 [1886] [9]) Werner, B. **39**, 1278 [1906]

(m-) $C_6H_4(NO_2)CHO$, $2C_6H_6$ [1])
$2(C_{10}H_7)_2CHOH$, C_6H_6 [2]) F. 139—142°
$C_6H_5N{=}NC_6H_5$, C_6H_6 [3]) F. 38°
$C_6H_5 . CH(SCN)CH_2 . SCN$, C_6H_6 [4]) F. 62°
$2\beta\text{-}C_6H_5 . CO{-}C({=}NOH) . C_6H_5$, C_6H_6 [9]) F. 70°

$N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C . C_6H_5$, C_6H_6 [5]) —
Chinin, C_6H_6 [6]) —
Conchinin, $n\,C_6H_6$ [7])
β-d-Fruktosepentazetat, C_6H_6 [8]) usw.

Die Verbindungen der Chinone und Nitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sind schon in den Kapiteln III, 1 und III, 2 besprochen worden.

Ein besonders stark ausgeprägtes Additionsvermögen besitzt das stark ungesättigte Triphenylmethyl [10]) $(C_6H_5)_3C$. So vermag Triphenylmethyl die verschiedenartigsten aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Aethylbenzol und o-, m- und p-Xylol anzulagern, wobei in den stets kristallinischen, recht stabilen Verbindungen auf zwei Moleküle Triphenylmethyl immer ein Molekül des Kohlenwasserstoffs kommt [11])

Daß auch Aethylenkohlenwasserstoffe vom Triphenylmethyl aufgenommen werden, zeigt die Existenz der Amylenverbindung $2(C_6H_5)_3C$, C_5H_{10}, die sehr schön kristallisiert. Besonders wichtig aber ist der Befund [12]), daß selbst Grenzkohlenwasserstoffe addiert werden, so daß auch diese, trotzdem sie lauter einfache Bindungen enthalten, noch geringe Beträge an freier Affinität besitzen. Zwar verbindet sich Hexan nicht mit Triphenylmethyl, dagegen können Heptan, Octan und Decan an diesen Kohlenwasserstoff angelagert werden. Die Zusammensetzung der Verbindung mit Decan, die aber nicht immer erhalten werden konnte, ist $(C_6H_5)_3C$, $C_{10}H_{22}$. Zyklohexan und Methylzyklohexan geben Additionsprodukte der Formeln:

$$2(C_6H_5)_3C,\ C_6H_{12} \quad \text{und} \quad 2(C_6H_5)_3C,\ C_6H_{11} \cdot CH_3.$$

Wir haben also im Triphenylmethyl ein Mittel an der Hand, um in organischen Verbindungen kleinste freie Affinitatsbetrage nachzuweisen.

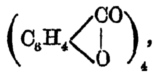
Besonders stabile Additionsprodukte, die sich selbst im Vakuum nur langsam zersetzen, gibt Triphenylmethyl mit Estern [11]), von denen sich nur Methylformiat und Aethylformiat indifferent verhalten. Die Zusammensetzung der Verbindungen mit Monokarbonsaureestern entspricht immer der Formel $2(C_6H_5)_3C$, $R \cdot COOR'$; auch die Verbindungen mit Estern der Dikarbonsäuren enthalten im allgemeinen auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Triphenylmethyl

---

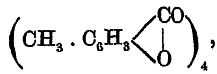
[1]) Schmidlin u. Lang, B **45**, 905 [1912]. [2]) Tschitschibabin u. Magidson, C. **1915**, I 1123. [3]) G. A. Schmidt, B **5**, 1106 [1872]. [4]) Nagel, A. **216**, 325 [1883]. [5]) Beilst. III, Bd. IV, 467. [6]) Oudemans, J. **1874**, 867. [7]) Wood u. Barret, J. **1883**, 1348. [8]) F. M. Jaeger, C. **1918**, I, 183. [9]) Auwers u. V. Meyer, B. **22**, 543 [1889]. [10]) Ob den Molekülverbindungen $(C_6H_5)_3C$ oder aber $(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3$ zugrunde liegt, ist noch ungewiß. [11]) Gomberg u. Cone, B. **38**, 1335 [1905] [12]) Gomberg u. Schoepfle, C. **1916**, I, 470.

b) Verbindungen organischer Halogenide.

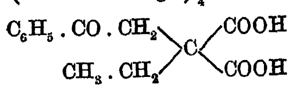
Es seien zunächst einige Verbindungen des Chloroforms, Bromoforms, Jodoforms, Tetrachlorkohlenstoffs und Tetrabromkohlenstoffs angeführt:



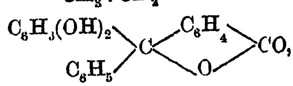
, $2\,CHCl_3$ [1]) —



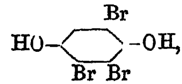
, $2\,CHCl_3$ [1]) —



, $n\,CHCl_3$ [2]) —



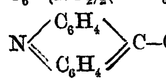
, $CHCl_3$ [3]) —



, $n\,CHCl_3$ [4]) F. 135°

Artemisin, $CHCl_3$ [5])

$C_6H(NO_2)_2(NHC_6H_5)_3$, $CHCl_3$ [6])



, $n\,CHCl_3$ [7])

Colchicin, $2\,CHCl_3$ [8])

Berberin { $1\,CHCl_3$ F. ∾ 179° / $2\,CHCl_3$ [9]) —

$C_9H_7N \cdot CH_3J$, $CHCl_3$ [10]) —
$C_9H_7N \cdot C_2H_5Br$, $CHCl_3$ [10]) F. 64°
$C_9H_7N \cdot C_2H_5J$, $CHCl_3$ [10]) F. 158°
$C_9H_7N \cdot C_3H_7Cl$, $CHCl_3$ [10]) [11]) F. 116–118°
$C_9H_7N \cdot C_3H_7Br$, $CHCl_3$ [10]) [11]) F 79—80°

$C_9H_7N \cdot C_3H_7J$, $CHCl_3$ [10]) F. 143—144°
$2\,C_9H_7N \cdot C_4H_9Cl$, $CHCl_3$ [10])
$(CH_2)_6N_4$, CHJ_3 [12]) Zers. 178°
$3\,C_9H_7N$, CHJ_3 [13]) F. 65°
3 Strychnin, CHJ_3 [14])

$(CH_3)_4NJ$, $2\,CHJ_3$ [15]) —
$(CH_3)_3N \cdot HJ$, CHJ_3 [16]) F. 200°
$(C_2H_5)_3SCl$, CHJ_3 [17]) F. 96°

$(C_2H_5)_3SBr$, CHJ_3 [17]) F. 124°
$(C_2H_5)_3SJ$, CHJ_3 [17]) F. 142°
$(C_2H_5)_3S(OH)$, CHJ_3 [17]) usw. F. 126°

$4(C_6H_5)_3COH$, $3\,CCl_4$ [19])
$(C_6H_5)_3CCl$, CCl_4 [19])

$(C_6H_5)_2C—C(C_6H_5)_2$ (je ein Cl an beiden C: Cl Cl) { $2\,CCl_4$ [18]) $2\,CBr_4$ [19]) / $2\,CHCl_3$ $2\,CHBr_3$ [19])

Ueber die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, auch wissen wir noch nicht, welche konstitutionellen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit überhaupt Addition eintritt.

Ebensowenig sind wir über die Konstitution folgender Verbindungen orientiert [19]).

---

[1]) Anschutz, B. **25**, 3507 [1892] [2]) Dittrich u Paal, B **21**, 3454 [1888]. [3]) v. Pechmann, B **14**, 1860 [1881]. [4]) Sarauw, A **209**, 119 [1881]. [5]) Bertolo, Beilst III, Bd *III, 456. [6]) Jackson u Herman, Beilst. III, Bd IV, 1125. [7]) Claus u Beckenkamp, J. pr. [2] **48**, 224 [1893]. [8]) Zeisel, M **7**, 572 [1886]. [9]) Beilst III, Bd. III, 800 [10]) Emil Jacobsen, Dissertation, Zurich 1908; dort auch eine ziemlich vollständige Zusammenstellung aller $CHCl_3$- und CHJ_3-Verbindungen. [11]) Claus u Collischonn, B. **19**, 2503 [1886]. [12]) Eichengrün u. Marquart, R. **29**, 744 [1896]. [13]) Rhoussopoulos, B **16**, 202 [1883]. [14]) Lextrait, J. **1881**, 961. [15]) Beilst III, Bd I, 1121. [16]) Einhorn u Prettner, A. **334**, 210 [1904] [17]) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co, Elberfeld, C. **1898**, II, 524. [18]) Norris, Thomas u. Brown, B. **43**, 2950 [1910]. [19]) Norris, C. **1916**, I, 1030.

$(CH_3)_2CO,\ 2(C_6H_5)_3CCl$ $(Br\ C_6H_4)_2C{=}C(C_6H_4 . Br)_2 \begin{cases} (C_2H_5)_2O \\ 2(CH_3)_2CO \\ (CH_3)(C_2H_5)CO . \\ CH_3 . COOC_2H_5 \\ CCl_4 \end{cases}$

Das starke Additionsvermögen des Tetrabromtetraphenyläthylens ist recht bemerkenswert.

c) Verbindungen der Alkohole.

Von den Verbindungen dieser Gruppe sind besonders erwähnenswert die Molekülverbindungen des physiologisch wichtigen Alkohols Cholesterin $C_{27}H_{45} \cdot OH$. Cholesterin verbindet sich leicht mit Alkohol, Essigester und den verschiedensten Karbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Oxalsäure usw.[1]. Vor allem vermag Cholesterin auch Saponine anzulagern. Erwähnt sei besonders das sehr beständige Additionsprodukt mit Digitonin[2])

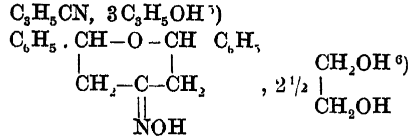
$$C_{27}H_{45} . OH,\ C_{55}H_{94}O_{28},$$

das zur quantitativen Bestimmung des freien Cholesterins Verwendung findet.

Im übrigen genügt die kurze Aufzählung einiger charakteristischer Typen:

$C_6H_5OH,\ (C_6H_5)_2CHOH$ [3]) F. 43°
$2C_6H_5OH,\ (C_6H_5)_2CHOH$ [3]) F. 59,5°
$C_6H_5NH . NH_2,\ (C_6H_5)_3COH$ [4])

$C_3H_5CN,\ 3C_3H_5OH$ [5])



$CO(NH . NH . C_6H_5)_2 \begin{cases} CH_3OH \\ C_2H_5OH \\ C_3H_7OH \\ C_6H_5 . CH_2 . OH \\ \text{usw} \end{cases}$ [7])

Conchinin $\begin{cases} CH_3OH \\ C_2H_5OH \\ C_3H_7OH \\ C_4H_9OH \\ ½CH_2OH\ \ CH_2OH \end{cases}$ [9])

Berberin, C_2H_5OH [8])

HO––OH, $(CH_3)_3\ COH$ [10]) HO––OH, $(CH_3)_2 . C(OH)\ C_2H_5$ [10])

d) Verbindungen der Phenole.

Die Phenoladditionsprodukte sauerstoffhaltiger und stickstoffhaltiger Verbindungen sind namentlich in letzter Zeit sehr eingehend untersucht worden, so daß wir auf diesem Gebiete schon über ein recht umfang-

---

[1]) Vgl. Abd. Bd. III, 273. [2]) Windaus, B. 42, 240 [1909]. [3]) Schmidlin u Lang, B 45, 899 [1912]. [4]) Tschitschibabin, B. 35, 4008 [1902]. [5]) Rinne u. Tollens, J. 1870, 450. [6]) Beilst. III, Bd *III, 544. [7]) Beilst. III, Bd *IV, 429. [8]) Beilst. III, Bd. III, 800. [9]) Mylius, B. 19, 1774 [1886]. [10]) Baeyer u. Villiger, B. 35, 1211 [1902]

reiches experimentelles Material verfügen. Die Frage nach der Konstitution dieser Phenolverbindungen ist wahrscheinlich dahin zu beantworten, daß echte „Phenolate“ vorliegen, indem der saure Phenolwasserstoff koordinativ an den Sauerstoff resp. Stickstoff der zweiten Komponente gebunden ist. Vergleichende Aufnahmen von Schmelzdiagrammen [1]) haben nämlich gezeigt, daß sich zwar Phenole an zahlreiche Ketone addieren lassen, daß sich aber die entsprechenden Methyläther und Kohlenwasserstoffe gegen die gleichen Ketone indifferent verhalten.

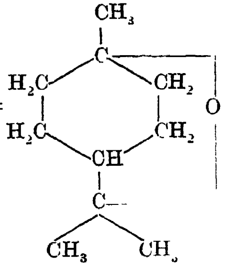
Eine besondere Gruppe von Phenoladditionsprodukten bilden die weiter oben (Seite 199) besprochenen Chinhydrone; in ihnen haben wir Affinitätsabsättigung zwischen den Karbonylsauerstoffatomen der chinoiden und den ungesättigten Kohlenstoffatomen der phenolischen Komponente anzunehmen. Hier existieren ja auch entsprechende Phenoläther- und Kohlenwasserstoffverbindungen.

Neuerdings gewinnen die Phenolate sauerstoffhaltiger Verbindungen dadurch wesentlich an allgemeinem Interesse, daß nach einer Untersuchung von Freudenberg [2]) das Gerben der Haut mit phenolischen Gerbstoffen primär eine koordinative Absättigung der säureamidartigen Gruppierungen der Eiweißkörper der Haut mit phenolischen Substanzen darstellt.

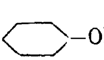
1. Phenole mit Alkoholen. Siehe unter c).

2 Phenole mit Aethern.

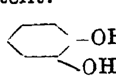
Besonders ausgeprägt ist das Bindevermögen des Cineols, eines zyklischen Aethers der Formel

$C_{10}H_{18}O =$ 

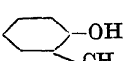
Bellucci und Grassi [3]) haben durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen die folgenden Verbindungen des Cineols sichergestellt:

$C_{10}H_{18}O$, 

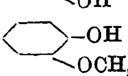
F. + 8°

$C_{10}H_{18}O$, 

F + 39°

$C_{10}H_{18}O$, 

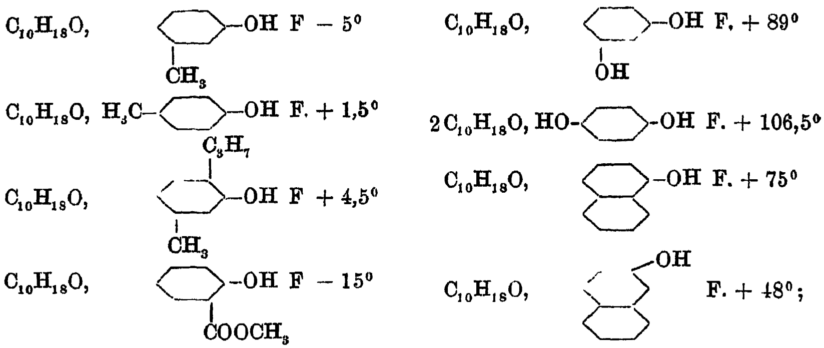
F. + 50°

$C_{10}H_{18}O$, 

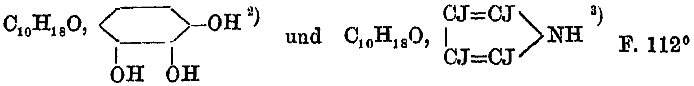
F + 5°

---

[1]) Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen von P. Pfeiffer u. Kulby
[2]) Freudenberg, Collegium **1921**, 353 [3]) Bellucci u Grassi, C. **1914**, I, 884.



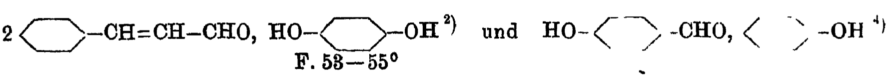
ihnen schließen sich noch



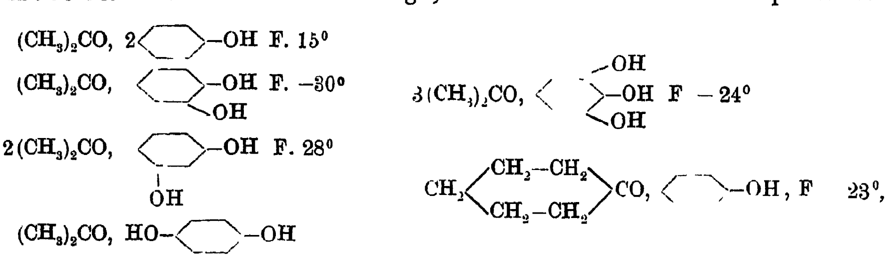
an. o-, m- und p-Nitrophenol, sowie o- und m-Aminophenol, o- und m-Oxybenzoësäure und Salizylsäurephenyl- und -naphtylester werden von Cineol nicht addiert[1]).

3. Phenole mit Aldehyden und Ketonen.

Von Aldehydverbindungen sind nur

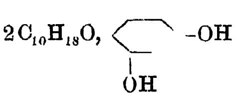


zu erwähnen. Um so zahlreicher sind die Phenolverbindungen der Ketone. Schmidlin u. Lang[5]) beschreiben die Additionsprodukte:



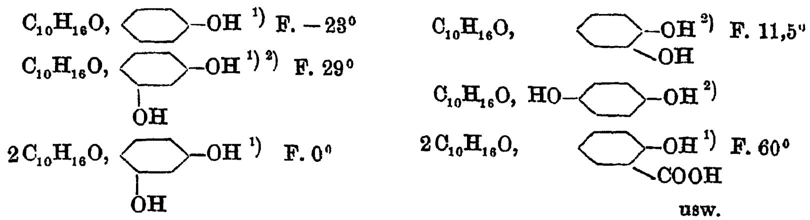
---

[1]) Eine Verbindung



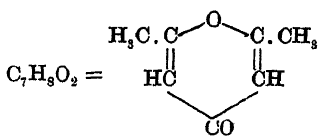
(Baeyer u. Villiger, B. 35, 1209 [1902]) existiert nach Bellucci u. Grassi nicht
[2]) Baeyer u. Villiger, B. 35, 1210 [1902]. [3]) Bertram u. Walbaum, Beilst. III, Bd *III, 340. [4]) Schmidlin u. Lang, B 45, 906 [1912]. [5]) Schmidlin u. Lang, B. 43, 2806 [1910].

denen sich die Kampferverbindungen

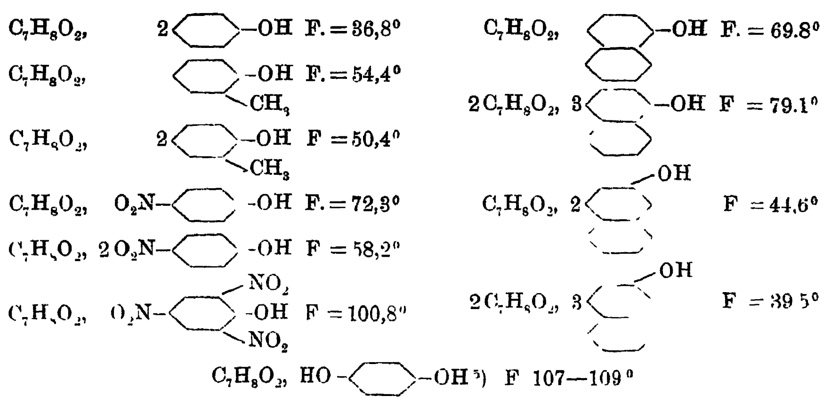


anreihen; auch Fenchon vermag Phenole anzulagern[3]).

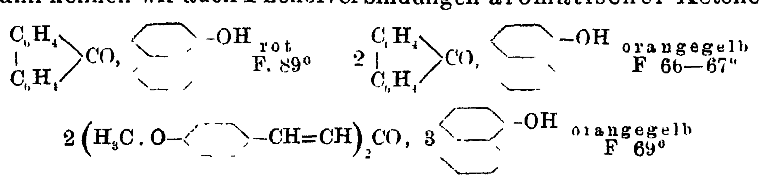
Eine weitgehende Additionsfähigkeit zeigen die Ketone der Pyronreihe. So leiten sich vom Dimethylpyron



unter anderem die Verbindungen[4])



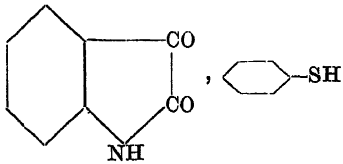
ab. Dann kennen wir auch Phenolverbindungen aromatischer Ketone[6])[7])



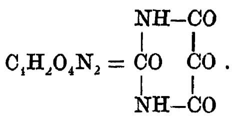
sie werden von Kurt H. Meyer[8]) den Phenolverbindungen der Chinone, also den Chinhydronen, an die Seite gestellt. Ihnen schließt sich die

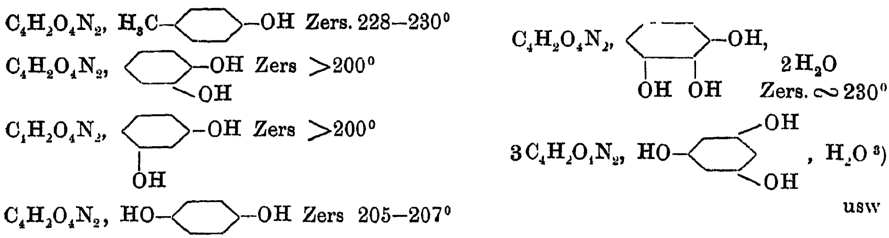
---

[1]) Léger, Beilst. III, Bd. III, 487, 488. [2]) Efremow, C. **1913**, I, 1817. [3]) Beilst III, Bd *III, 376. [4]) Kendall, C **1914**, II, 405 [5]) Baeyer u. Villiger, B **35**, 1211 [1902]. [6]) Kurt H Meyer, B **43**, 163, 164 [1910] [7]) Ueber Phenolderivate des Azetophenons siehe Kremann u. Marktl, M. **41**, 43 [1920] [8]) Kurt H Meyer, B **43**, 157 [1910].

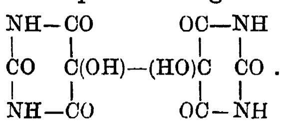
Thiophenolverbindung des Isatins [1])  an, die mit heißem Benzol wieder in ihre Komponenten zerfällt

Zum Schluß seien noch die Phenolverbindungen des **Alloxans** erwähnt [2]):



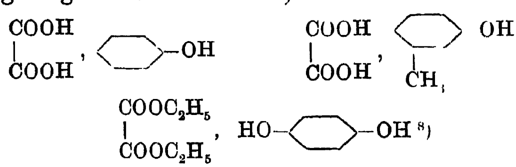


Aus der Klasse der Molekülverbindungen des Alloxans zu streichen ist nach einer neueren Arbeit von **Hantzsch** [4]) das **Alloxantin**, welches man bisher als eine chinhydronartige [5]) oder auch oxoniumsalzartige Vereinigung von Alloxan und Dialursäure [6]) betrachtet hat. Alloxantin besitzt in Wirklichkeit die pinakonartige Formel:



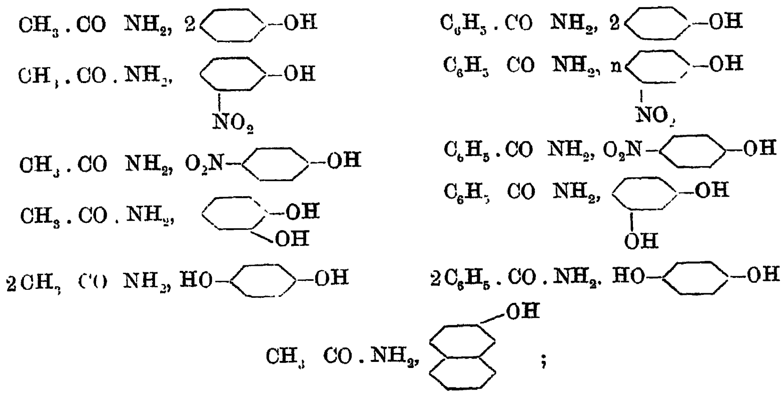
4. Phenole mit Säuren und Säurederivaten.

Phenolverbindungen der Karbonsäuren selbst und ihrer Ester sind bisher nur in geringer Zahl bekannt [7]):



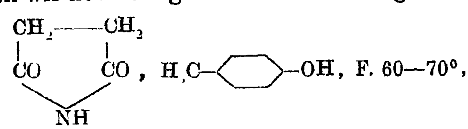
[1]) **Baumann**, B. 18, 890 [1885]. [2]) **C. F. Bohringer u. Söhne**, D.R.P. 107720, C. **1900**, I, 1113; **1900**, II, 795, 1091. [3]) **Piloty u. Finckh**, A **333**, 22 [1904]. [4]) **Hantzsch**, B **54**, 1267 [1921]. [5]) **Willstätter u. Piccard**, B. **41**, 1464 [1908]. [6]) **M. M. Richter**, B. **44**, 2155 [1911], siehe aber **Biilmann u. Bentzon**, B. **51**, 522 [1918]. [7]) **Schmidlin u. Lang**, B. **45**, 908 [1912]. [8]) **Baeyer u. Villiger**, B **35**, 1210 [1902].

Weit zahlreicher sind die von Kremann[1]) und seinen Mitarbeitern gut untersuchten Verbindungen der Phenole mit Azetamid und Benzamid Wir kennen solche des Phenols, m-Nitrophenols, p-Nitrophenols, β-Naphtols und der drei isomeren Dioxybenzole:

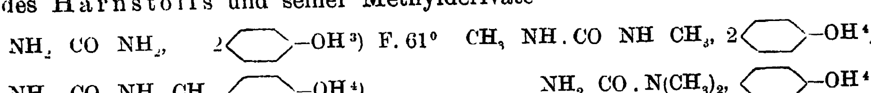


o-Nitrophenol und α-Naphtol sind ganz indifferent gegen Säureamide, β-Naphtol und Brenzkatechin verbinden sich nur mit Azetamid.

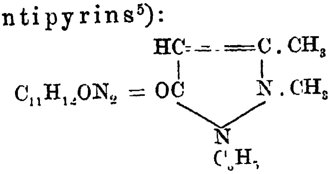
Dann kennen wir noch einige Phenolverbindungen des Succinimids[2]):

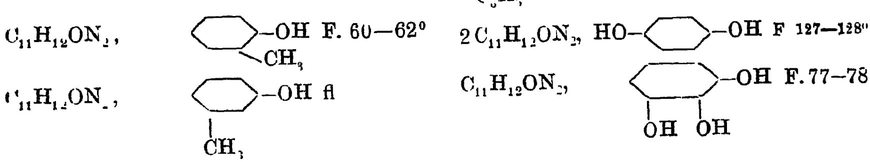


des Harnstoffs und seiner Methylderivate·



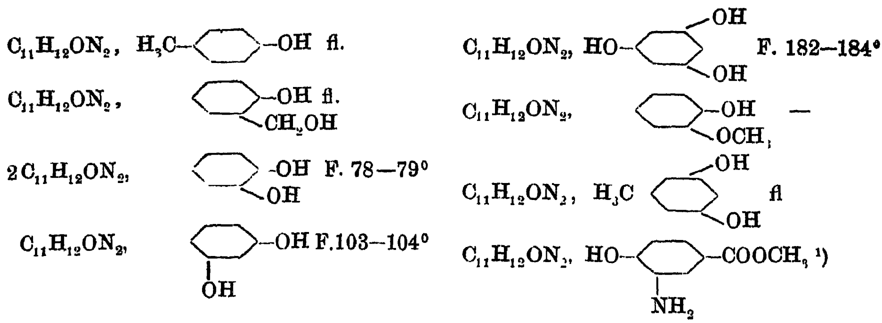
und besonders des Antipyrins[5]):





---

[1]) Kremann u Wenzing, M. 38, 479 [1917]; Kremann u. Auer, M. 39, 441 [1918]. [2]) van Breukeleveen, Beilst III, Bd *II, 432. [3]) Eckenroth, J. 1886, 548, Kremann u. Rodinis, M 27, 138 [1906]. [4]) Kremann, M. 31, 843 [1910]. [5]) Patein u Dufau, Beilst. III, Bd. IV, 510.



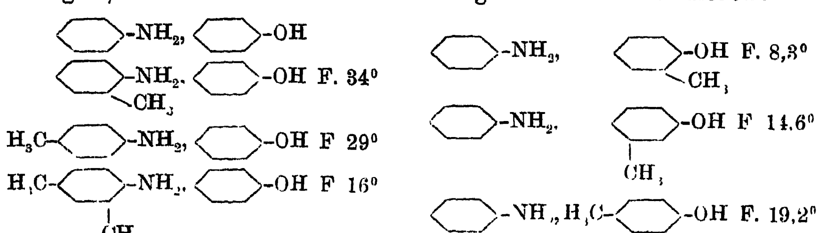
5. Phenole mit Aminen.

Die Vereinigungen der Phenole mit Aminen sind wohl ganz allgemein, entsprechend der Formel

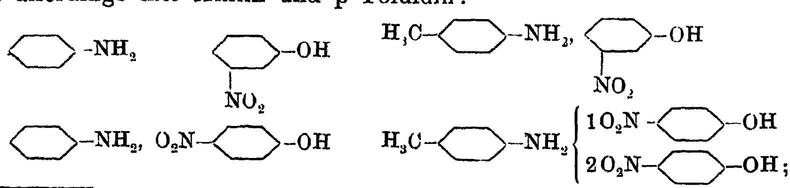
$$R\ OH \cdots NR'_3,$$

als Ammoniumsalze aufzufassen. Daß sie wieder leicht in ihre Komponenten zerfallen, ist bei der schwach sauren Natur der Phenole leicht verständlich.

Am besten sind wir, dank der systematischen Arbeiten Kremanns und seiner Mitarbeiter [2]), über die Phenolverbindungen der aromatischen Amine orientiert. Phenol vereinigt sich sowohl mit Anilin wie mit seinen Homologen; auch die drei Kresole vermögen Anilin zu addieren:



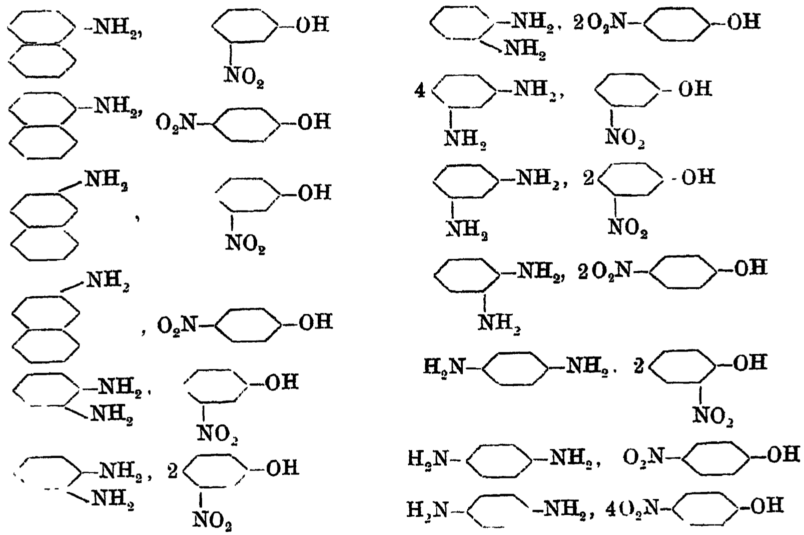
Führen wir in Anilin eine Nitrogruppe ein, so verschwindet seine Additionsfähigkeit vollständig; Nitrierung des Phenols sollte im Gegensatz dazu die Anlagerungstendenz erhöhen. m- und p-Nitrophenol verbinden sich allerdings mit Anilin und p-Toluidin:



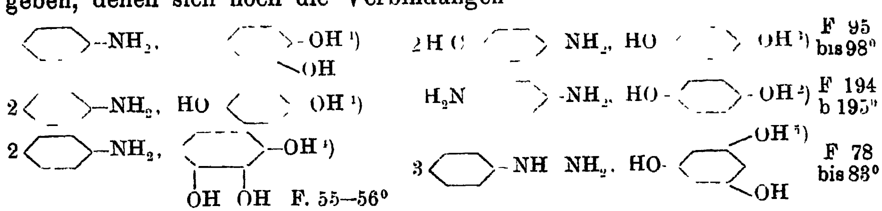
1) Pharmazeutische Bezeichnung: „Antipyrin-Orthoform neu“; Einhorn u. Ruppert, A. 325, 318 [1902]

2) Kremann, M. 25, 1215 [1904]; M. 27, 91 [1906]; Kremann u. Rodinis, M. 27, 125 [1906]; Kremann u. Csanyi, M. 37, 755 [1916]; Kremann u.

doch erweist sich gerade das sauerste der Nitrophenole, das o-Nitrophenol, als indifferent gegen Anilin (siehe auch Seite 257). Dementsprechend vereinigt sich o-Nitrophenol auch nicht mit α- und β-Naphtylamin und den drei Phenylendiaminen, während m- und p-Nitrophenol die Additionsprodukte:

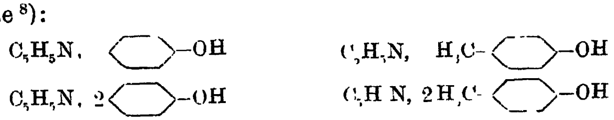


geben, denen sich noch die Verbindungen



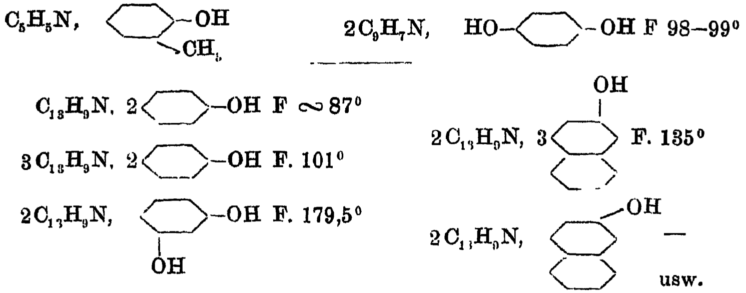
anreihen.

Erwähnt seien noch einige Pyridin-[6]), Chinolin-[7]) und Akridinderivate[8]):

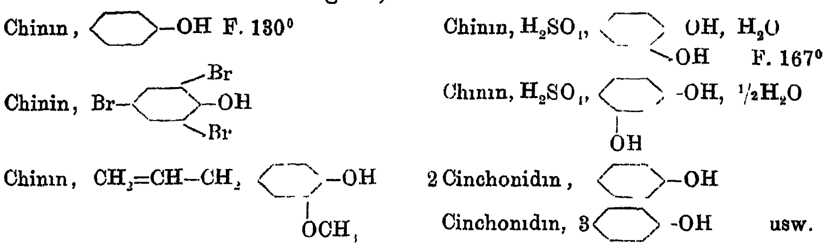


Grasser, M 37, 723 [1916], Kremann u Petritschek, M 38, 385, 405 [1917], Kremann u. Strohschneider, M. 39, 505 [1918], Kremann u Slovak, M 41, 5, 23 [1920]

[1]) Kremann u. Rodinis, M. 27, 156 [1906]. [2]) Lumière frères u Seyewetz, C. 1899, I, 909 [3]) Hebebrand, B. 15, 1973 [1882]. [4]) Mylius, B. 19, 1003 Anm. [1886]. [5]) Baeyer u. Kochendorfer, B. 22, 2190 [1889]. [6]) Hatcher u. Skirrow, C 1918, I, 338. [7]) Baeyer u. Villiger, B. 35, 1208 [1902]. [8]) Kremann u. Slovak, M. 41, 5 [1920].



und die Alkaloidverbindungen[1])



Auf die Pyridinsalze der Oxyanthrachinone ist schon in anderem Zusammenhang hingewiesen worden (siehe Seite 184).

e) Verbindungen der Aether.

Die wichtigsten Aetherverbindungen sind schon in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt worden.

f) Verbindungen der Aldehyde und Ketone (Thioketone).

1. Aldehyde und Ketone mit Phenolen.

Siehe d, 3.

2. Aldehyde und Ketone mit Karbonsäuren.

Diese Verbindungen schließen sich in ihren Eigenschaften eng an die Vereinigungen der Aldehyde und Ketone mit Salzen und anorganischen Säuren an; sie sind daher zusammen mit diesen bei den halochromen Verbindungen besprochen worden.

3. Aldehyde und Ketone mit Aminen.

Hier sind zunächst einige Verbindungen des Chlorals, m-Nitrobenzaldehyds und Furfurols zu erwähnen:

$H_2N\ C_6H_4 . N{=}N\ C_6H_5,\ CCl_3 . CHO$[2]) F. 127°

$(CH_2)_6N_4,\ CCl_3 . CHO,\ H_2O$[3])

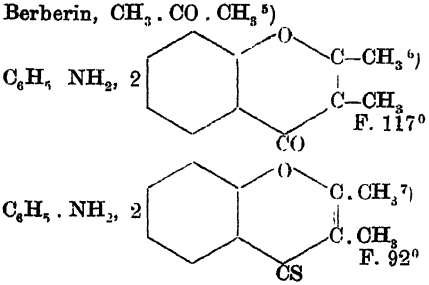
---

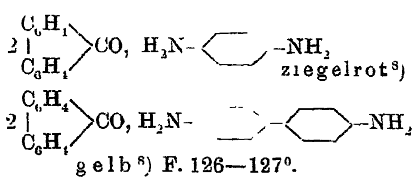
[1]) Beilst. III, Bd III, 812, 813, 851. [2]) Betti, Beilst. III, Bd. IV, 1355. [3]) Leulier, C. 1912, II, 599.

$(CH_2)_6N_4$, $2\,CCl_3$ CHO, $2\,H_2O$ [1])
Antipyrin, CCl_3 . CHO, H_2O [2])
Coffein, CCl_3 . CHO, $2\,H_2O$ [1]) F. 92—93°
Coffein, $2\,CCl_3$. CHO, H_2O [1])
Chinin, CCl_3 CHO [8])
Chinin, $C_6H_4(m\text{-}NO_2)CHO$ [3]) F. 113—118°
(m-)$C_6H_4(NO_2)NH_2$, C_4H_3O . CHO [4]).

Von Ketonen sind bisher Azeton, Dimethylchromon, Dimethylthiochromon und Fluorenon mit Aminen vereinigt worden:

Berberin, CH_3 . CO . CH_3 [5])

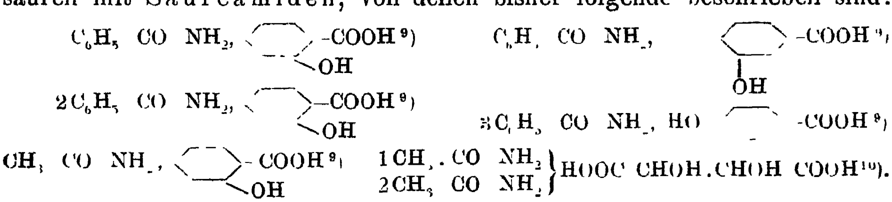




g) Verbindungen der Karbonsäuren und ihrer Derivate.

Ueber die polymeren Formen der Karbonsäuren, sowie über die Verbindungen der Karbonsauren untereinander und mit Phenolen, Aldehyden und Ketonen, die ganz den entsprechenden Verbindungen anorganischer Säuren an die Seite zu stellen sind, siehe die näheren Angaben in den Abschnitten II, 2 (Seite 32); II, 3 (Seite 44); II, 4 (Seite 80)

Die Verbindungen der Karbonsäuren mit Aminen sollen hier nicht weiter berücksichtigt werden (über saure Aminsalze der Karbonsauren siehe Seite 97). Hingewiesen sei aber auf die Vereinigungen der Karbonsäuren mit Säureamiden, von denen bisher folgende beschrieben sind:



Ihnen wollen wir die Verbindungen zwischen Estern und Amiden

$2\,(o\text{-})NH_2 . C_6H_4$ CO NH_2, CH_3O . CO CO . OCH_3 [11]) F. 80—90°
$2\,(o\text{-})NH_2 . C_6H_4 . CO . NH_2$, C_2H_5O . CO CO OC_2H_5 [11]) F. 87—90°
C_6H_5 CH=C(CN)—CO NH_2, C_6H_5 CH=C(CN)-$COOC_2H_5$ [12]), F 187°

[1]) Leulier, C 1912, II, 599. [2]) Schuyten. Ch Z 21, 11 [1897]. [3]) Mazzara, Beilst. III, Bd III, 813. [4]) Schiff, A. 201, 357 [1880] [5]) Gaze, Beilst III, Bd. III, 800. [6]) Simonis u Elias, B. 48, 1516 [1915]. [7]) Simonis u Elias B. 49, 1124 [1916]. [8]) Schlenk u. Knorr, A. 368, 286 [1909] [9]) Kremann u Auer, M. 39, 441 [1918]. [10]) Wyrouboff, Z Kr 27, 635 [1897]; C. 1897, I, 1151 [11]) Knape, J. pr [2] 43, 230 u 231 [1891] [12]) Fiquet, Beilst III, Bd. II, 1417

ferner die Verbindung

$$2H_2N . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2, CH_3 CO . CH_2 COOC_2H_5$$ [1]

anschließen.

Die von O. Fischer und Hoffmann[2]) dargestellten farblosen Pyridin- und Chinolinverbindungen des Fluoresze'ins

$$C_{20}H_{12}O_5, 3 C_5H_5N \quad —$$
$$C_{20}H_{12}O_5, 3 C_9H_7N \quad —$$

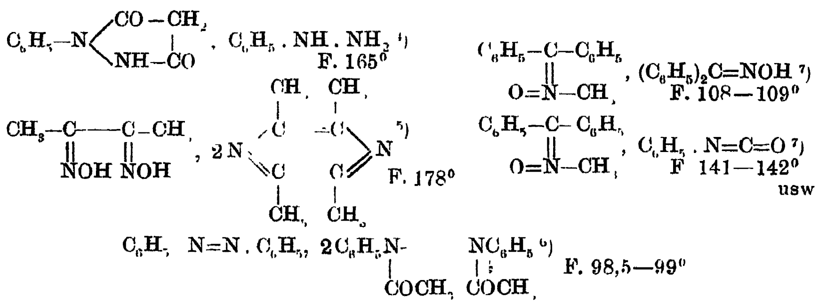
mögen auch an dieser Stelle erwähnt werden; es ist noch ungewiß, in welcher Beziehung sie zu den orangeroten Pyridinverbindungen

$$C_{20}H_{12}O_5, 2 C_5H_5N \text{ F. } 95^0 \quad \text{und} \quad C_{20}H_{12}O_5, 3 C_5H_5N \text{ F. } 95^0 (?)$$

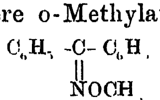
stehen, die von Oddo und Vassallo[3]) beschrieben worden sind

h) Verbindungen stickstoffhaltiger Substanzen.

Hier kommen nur noch die Vereinigungen stickstoffhaltiger Substanzen untereinander in Betracht; alle übrigen Kombinationen sind schon in den vorhergehenden Abschnitten berücksichtigt worden:



Die Additionsprodukte des N-Methyläthers des Benzophenonoxims sind um so interessanter, als der isomere o-Methyläther



kein Anlagerungsvermögen zeigt

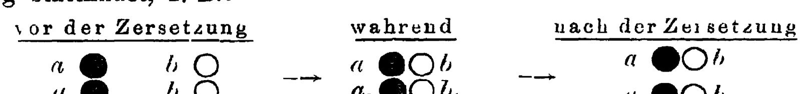
[1]) Heidrich, M 19, 691 [1898] [2]) O. Fischer u W. Hoffmann, B. 47, 1578 [1914] [3]) Oddo u Vassallo, C. 1912, II, 1558. [4]) Michaelis u. Burmeister, B. 25, 1512 [1892] [5]) Wolff, A 264, 244 [1891]. [6]) Freundler u. Béranger, Beilst. III, Bd. *IV, 1089. [7]) Semper u. Lichtenstadt, B. 51, 929 [1918]; der N-Methyläther verbindet sich auch mit 1/2 Mol. Wasser und 1/2 Mol Hydrochinon.

Z.

IV. Ueber den Mechanismus chemischer Reaktionen.

Da die chemischen Kräfte nur in Entfernungen von atomaren und molekularen Dimensionen wirken, so folgt ohne weiteres, daß zwei Moleküle, die miteinander in Reaktion treten, sich zunächst aneinander anlagern, worauf dann in der so entstandenen Molekülverbindung, von Reddelien „Vorverbindung“ genannt, intramolekular die eigentliche Reaktion einsetzt. Die Existenz solcher Vorverbindungen kann natürlich so ephemerer Natur sein, daß alle Bemühungen, sie zu isolieren, scheitern müssen. Immerhin ist es schon in einer ganzen Anzahl von Fällen gelungen, die theoretisch erwarteten Zwischenprodukte zu fassen.

Es ist sicherlich von Interesse, daß eine solche Ansicht über den Verlauf chemischer Reaktionen schon von Kekulé geäußert und an einer Reihe von Beispielen näher erläutert worden ist; er spricht sich in seinem Lehrbuch (Bd. I, 142)[1]) folgendermaßen aus: Wenn zwei Moleküle aufeinander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der Affinität, an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann häufig, daß Atome in engsten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molekulen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Atomgruppe, welche, nach einer Richtung geteilt, sich aneinander gelagert hatte, so, daß jetzt Teilung nach anderer Richtung stattfindet, z. B.:



Neuerdings scheint sich ein wesentlicher Fortschritt in der Auffassung des Verlaufs chemischer Reaktionen durch das nähere Studium der „Walden'schen Umkehrung“ anzubahnen. Die jetzt vorliegenden Theorien über den Mechanismus dieser eigenartigen Umwandlung lassen so viel mit Sicherheit erkennen, daß bei Ersatzreaktionen den einzelnen Oberflächenteilen des Kohlenstoffatoms, an dem die Substitution stattfindet, ein maßgebender Einfluß auf das Endresultat zukommt (siehe weiter unten).

---

[1]) Siehe auch Kekulé, A. **106**, 140 [1858]; van't Hoff, Ansichten über organische Chemie I, 225, 244 [1881].

Im Folgenden sollen nun die wichtigsten Reaktionen, bei denen Molekülverbindungen als Zwischenprodukte isoliert werden konnten, näher besprochen werden, und zwar zunächst solche, bei denen Katalysatoren nicht beteiligt sind, resp. für unsere Betrachtungen, bisher wenigstens, keine wesentliche Rolle spielen. Den Abschluß dieses Kapitels bildet eine Erörterung der Theorie der Walden'schen Umkehrung. In einem zweiten Abschnitt soll dann noch kurz auf die Bedeutung der Molekülverbindungen für das Verständnis katalytischer Reaktionen hingewiesen werden.

1. Molekülverbindungen als Zwischenstufen bei chemischen Reaktionen.

Die einfachsten chemischen Reaktionen, bei denen sich in erster Phase Molekülverbindungen bilden können, sind die bimolekularen, also die Reaktionen zwischen je zwei Molekülen gleicher oder verschiedener Art; sie sind am weitesten aufgeklärt und sollen daher zuerst besprochen werden Dann folgen einige trimolekulare Reaktionen. Bei diesen sollten im allgemeinen ternäre Molekülverbindungen als Vorverbindungen auftreten; so sollten bei den Kondensationsreaktionen unter dem wasserabspaltenden Einfluß der Schwefelsäure Verbindungen zwischen den beiden organischen Komponenten und der Schwefelsäure, oder bei der Bildung der Aminochinone Vereinigungen zwischen dem Chinon, dem Amin und dem Oxydationsmittel entstehen. In diesen Fällen sind jedoch, wenn wir von einigen Synthesen mit Hilfe von Metallsalzen absehen, die erst bei den katalytisch beeinflußten Vorgängen besprochen werden sollen, bisher im günstigsten Falle binäre Systeme isoliert worden

a) Halogenisierungen.

Bei der Einwirkung der Halogene auf organische Verbindungen können im Endergebnis Additions- oder Substitutionsprodukte entstehen. Während man nun früher die Addition von Halogen an Lückensysteme als direkte Anlagerung freier Halogenatome auffaßte, neigt man heutzutage immer mehr der Auffassung zu, daß sich primär die ganzen Halogenmoleküle koordinativ an die ungesättigte Kohlenstoffverbindung addieren, worauf erst in zweiter Phase, im Komplexmolekül, Spaltung der Halogenmoleküle in ihre Atome und Absättigung der Hauptvalenzen stattfindet [1]), z. B.:

$$H_4C_2 + Br_2 \rightarrow H_4C_2 \quad Br_2 \rightarrow \begin{array}{c} H_2C\text{—}Br \\ | \\ H_2C\text{—}Br \end{array}$$

[1]) Michael, J. pr. [2] 68, 512 [1903]; Straus, B. 42, 2873 [1909], Tschitschibabin, J. pr. [2] 86, 394 [1912]; Reich, J pr. [2] 90, 178 [1914], Reddelien, J pr. [2] 91, 220 [1915]; Wohl, B. 52, 57 [1919]

Ob die primäre Addition des Halogens an einem bestimmten ungesättigten Atom der organischen Komponente erfolgt, wie vielfach angenommen wird, oder ob das ganze Lückensystem einheitlich anlagernd wirkt, muß zunächst unentschieden bleiben.

Leider ist es bisher noch nicht gelungen, die gesuchten Molekülverbindungen, die ja isomer zu den valenzmäßig abgesättigten Halogeniden wären, in substantia zu isolieren.

In diesem Zusammenhang ist aber von Interesse, daß es Wieland [1]) gelungen ist, aus Phenylpropiolsäureester und NO_2 eine lockere Molekülverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ C{\equiv}C\,.\,COOC_2H_5 \\ \quad\ \ NO_2\ NO_2 \\ C_6H_5\ C{\equiv}C\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

zu isolieren, die beim Stehen unter Gasolin in Phenylpropiolsäureester und α,β-Dinitrozimtsäureester $\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C{=}C\,.\,COOC_2H_5 \\ |\quad\ | \\ NO_2\ NO_2 \end{array}$ überging.

Mit mehr Erfolg ist der Verlauf der Halogensubstitutionen studiert worden. Daß bei diesen Reaktionen dem Substitutionsvorgang ein Additionsvorgang vorausgeht, konnte in einigen Fällen durch Isolierung der primären Molekülverbindung direkt bewiesen werden. So ließ sich aus Aethylbromid und Brom die bei —74° schmelzende Verbindung $2\,C_2H_5Br,\ Br_2$ isolieren [2]), die erst beim Erhitzen Bromwasserstoff abspaltete und in ein Substitutionsprodukt überging. Ferner wurde aus Kampfer und Brom das Bromid $C_8H_{14}\!\left<\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_2 \end{array}\right.,\ Br_2$ erhalten [3]), welches zwar beim Liegen an der Luft wieder in seine Komponenten zerfiel, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr aber Bromkampfer und Bromwasserstoff gab.

Zu den Vorverbindungen im Sinne Reddeliens müssen wir auch die von Wieland [4]) isolierten tieffarbigen Bromide der Triarylamine und Tetrarylhydrazine rechnen, z. B.:

$$(CH_3O\,.\,C_6H_4)_3N,\ Br_3\quad F\ 99^0\ ^{4})$$
$$(CH_3\ C_6H_4)_2N{-}N(C_6H_4\,.\,CH_3)_2,\ Br_3\quad Zers\ 58^0\ ^{5})\ \text{usw.}$$

deren Formeln wohl zweckmäßig verdoppelt werden:

$$2(CH_3O\,.\,C_6H_4)_3N,\ 3\,Br_2$$
$$2(CH_3\ C_6H_4)_2N{-}N(C_6H_4\,.\,CH_3)_2,\ 3\,Br_2$$

Sie gehen mehr oder weniger leicht, z. B. in Chloroformlösung, in Bromsubstitutionsprodukte über, wobei die Tetrarylhydrazine gleichzeitig eine Spaltung in Diarylamine erfahren.

---

[1]) H. Wieland u. H Wagner, B. **53**, 1343 [1920]. [2]) Wroczynski u Guye, C. **1910**, II, 857. [3]) Siehe die Angaben bei Reddelien, J. pr. [2] **91**, 221 [1915]. [4]) Wieland u. Wecker, B. **43**, 705 [1910] [5]) Wieland, B. **40**, 4260 [1907]

Wieland glaubt seinen farbigen Bromverbindungen chinoide Konstitution zuerteilen zu müssen

Einen wichtigen Beitrag zur Frage nach dem Mechanismus der Halogensubstitution liefert eine Arbeit von Wohl über die Einwirkung von N-Bromazetamid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Bromazetamid führt ungesättigte Kohlenwasserstoffe bestimmter Konstitution recht glatt in Bromderivate über, z B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3\,.\,CO\,.\,NHBr = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2Br\\CH_3\end{matrix} + CH_3\ CO\,.\,NH_2,$$

wobei nach Wohl[1]) die erste Aneinanderlagerung der reagierenden Moleküle durch Nebenvalenzen des Bromazetamids und eines oder beider ungesättigten Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffs erfolgt. Fehlt in einer organischen Verbindung eine anlagerungsfähige Stelle, ist sie also nach der üblichen Auffassung gesättigt, so findet durch Bromazetamid keine Bromierung statt.

In einem Falle konnte Wohl die primäre Bildung einer Molekülverbindung zwischen Kohlenwasserstoff und Bromazetamid direkt nachweisen. Wenn man unter guter Kühlung Trimethyläthylen und Bromazetamid im molekularen Verhältnis, bei Gegenwart von Aether, zusammenbringt, so geht das in Aether schwer lösliche Bromazetamid plötzlich in Lösung und es scheidet sich am Boden ein in Aether schwer lösliches Oel ab Gießt man den Aether ab, so erfolgt eine energische Reaktion innerhalb des öligen Additionsproduktes, wobei allerdings nicht mono- sondern dibromiertes Trimethyläthylen entsteht; der abgegossene Aether enthält nachgewiesenermaßen nur Spuren von Trimethyläthylen und Bromazetamid.

b) Alkylierungen.

Es sei hier nur auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß Anilin und Aethylazetat bei relativ tiefer Temperatur nach Wroczynski und Guye[2]) zu den Verbindungen

$$\underset{F\ -47{,}5^0}{C_6H_5\,NH_2,\ CH_3\,.\,COOC_2H_5} \qquad \underset{F\ -27{,}5^0}{3C_6H_5\,.\,NH_2,\ CH_3\,.\,COOC_2H_5}$$

$$\underset{F.\ -40^0}{3C_6H_5\,.\,NH_2,\ 2CH_3\,.\,COOC_2H_5}$$

zusammentreten; diese wandeln sich beim Erhitzen in Aethylanilin um.

c) Ersatz von Halogenatomen.

Daß auch bei dem so häufig studierten Umsatz zwischen organischen Halogeniden und Silbersalzen

$$R\ X + Ag\ Y = R\,.\,Y + Ag\,.\,X$$

---

[1]) Wohl, B 52, 51 [1919]; Wohl u Jaschinowski, B. 54, 476 [1921].
[2]) Wroczynski u. Guye, C. 1910, II, 858.

die reagierenden Stoffe zunächst eine Molekülverbindung miteinander geben, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Scholl und Steinkopf[1]) erhielten aus Jodazetonitril und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Silbernitrat das Additionsprodukt $J \cdot CH_2 \cdot CN, AgNO_3$ (fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 121 °), welches erst bei der Destillation nach der Gleichung

$$J.CH_2.CN, AgNO_3 \rightarrow NO_2.O.CH_2.CN + AgJ$$

in Cyanmethylnitrat $NO_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ und Jodsilber überging. Ganz entsprechende Molekülverbindungen entstehen nach ihnen aus Silbernitrat und Bromazetonitril resp. Dijodmethan:

$$Br.CH_2.CN, AgNO_3 \text{ Zers. } 110^0 \quad \text{und} \quad J.CH_2.J, AgNO_3 \text{ F. } 80-81^0$$

Die Autoren ziehen für ihre Verbindungen die Koordinationsformeln



in Betracht.

Das Ergebnis dieser Arbeit kann als Stütze für die Theorie von Euler[2]) betrachtet werden, nach der sich die Reaktion zwischen Silbernitrat und organischen Halogeniden, bei zeitlich meßbarem Verlauf und soweit eines der beteiligten Radikale in Ionenform vorhanden ist, hauptsächlich über Komplexe vom Typus $Ag^+ BrC_2H_5$ abspielt.

Eine schone Ergänzung zu der Arbeit von Scholl und Steinkopf bildet die Beobachtung von Hartley[3]), daß Jodmethyl und Silbercyanid bei gewohnlicher Temperatur (in 7 Tagen) die Molekülverbindung $2AgCN, CH_3J$ miteinander geben; diese geht bei 100—150° in das bekannte Methylkarbylamin $CH_3N{=}C$ über:

$$2AgCN\ CH_3J \rightarrow CH_3N{=}C + AgCN + AgJ$$

Die von Hantzsch[4]) studierte Reaktion zwischen Nitroformsilber und Jodmethyl bildet ein weiteres Beispiel fur die Anlagerungsfähigkeit der Silbersalze an Jodalkyle. Bei —75 ° entsteht aus den Komponenten die Molekülverbindung $(NO_2)_2C{=}NOOAg, 2CH_3J$, die, mit indifferenten wasserfreien Flussigkeiten erwärmt, mit explosionsartiger Geschwindigkeit Trinitroäthan liefert:

$$(NO_2)_2C{=}NOOAg, 2CH_3J \rightarrow (NO_2)_2C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} + AgJ + CH_3J$$

Daß dem Ersatz von Halogenatomen durch Aminreste ebenfalls primär eine Additionsreaktion (Bildung einer reinen Anlagerungsverbin-

[1]) Scholl u Steinkopf. B. 39, 4393 [1906]. [2]) Euler, B. 39, 2726 [1906] [3]) E. G. J. Hartley, C 1917. I. 996. [4]) Hantzsch u Caldwell. B 39, 2472 [1906]

dung) vorausgeht, zeigen die Versuche von Sudborough (1906)[1]) über die Einwirkung von Aminen auf Pikrylchlorid und verwandte Verbindungen[2]). Wir haben hier die Reaktionsfolge

$$Cl.C_6H_2(NO_2)_3 + R.NH_2 \rightarrow Cl.C_6H_2(NO_2)_3, R.NH_2 \rightarrow RNH.C_6H_2(NO_2)_3 + HCl$$

Die primären Additionsprodukte, die leicht an ihrer tiefen Farbe zu erkennen sind, haben sich in einigen Fällen, so bei Anwendung von Pikrylchlorid und α-Naphtylamin als Komponenten, in kristallisierter Form isolieren lassen.

In Bestätigung der Arbeit von Sudborough konnte Lesser[3]) aus Pikrylchlorid und vic. Xylidin die rote Verbindung

$$Cl.C_6H_2(NO_2)_3, C_6H_3(CH_3)_2NH_2 \quad F\ 68^0$$

darstellen; sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in das gelbe Pikrylxylidin $(CH_3)_2C_6H_3NH\ C_6H_2(NO_2)_3$ vom Schmelzpunkt 212° über.

d) Ersatz von Hydroxyl durch Halogen.

Halogenalkyle lassen sich unter anderem durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkohole darstellen. Bei dieser Reaktion entstehen sicherlich als Zwischenprodukte Halogenwasserstoff-Additionsprodukte der Alkohole, Oxoniumsalze, die sich, wie auf Seite 32 auseinandergesetzt worden ist, in zahlreichen Fällen in kristallisierter Form isolieren lassen. Wir haben also im einfachsten Fall den Reaktionsmechanismus

$$R\ OH + HX \rightarrow \underset{H}{R.O}\ HX \rightarrow RX + H_2O,$$

auf den z. B., bei Gelegenheit der Darstellung zahlreicher Oxoniumsalze, Faworsky[4]) hingewiesen hat. Faworsky nimmt alkoholische Oxoniumsalze auch als Zwischenphasen an bei der Bildung von Aethern und Aethylenkohlenwasserstoffen aus Alkoholen unter dem Einfluß von Mineralsauren

Durch diese Theorie des Ersatzes von alkoholischem Hydroxyl durch Halogen werden die Alkohole in nahe Beziehung zu den Schwermetallhydroxyden gebracht, diese geben nach den Untersuchungen von P. Pfeiffer[5]) mit Säuren primär Oxoniumsalze (Aquosalze), die erst sekundär unter Wasserabspaltung in Substitutionsprodukte übergehen·

$$MeOH \rightarrow MeOH\ HX \rightarrow Me(OH_2)X \rightarrow MeX + H_2O$$

Auch bei den anorganischen Hydroxyden haben sich die primaren An-

---

[1]) Sudborough u Picton, C. **1906**, II, 31 [2]) Siehe auch die Angaben von Giua, Marcellino u Curti uber die Einwirkung von Aminen auf 1, 2, 4 Chlordinitrobenzol und von Piperidin auf Trinitroanisol, G **50**, II, 300 [1920]; C. **1921**, I, 952. [3]) Lesser, A. **402**, 50 [1914]. [4]) Faworsky, J pr Ch. [2] 88, 480 [1913], Faworsky schreibt die Oxoniumsalze mit vierwertigem Sauerstoff. [5]) Pfeiffer. B. **39**, 1864 [1906] usw

lagerungsprodukte in zahlreichen Fällen isolieren lassen; sie sind von den Wasserabspaltungsprodukten in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden.

e) Ueberführung von Säureanhydriden in Amide.

Die Ueberführung von Säureanhydriden in Säureamide ist für einen Sonderfall, für die Einwirkung aromatischer Amine auf halogenisierte Phtalsäureanhydride, von Pratt und Perkins[1]) dahin aufgeklärt worden, daß sich primär farbige Molekülverbindungen bilden, die sekundär unter Umlagerung in Amidsäuren übergehen, z. B:

$$C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_5\ NH_2 \rightarrow C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O,\ C_6H_5.NH_2 \rightarrow C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}CO.NHC_6H_5\\COOH\end{matrix}\right. .$$

Diese farbigen Zwischenprodukte lassen sich zwar nicht in kristallisierter Form isolieren, doch konnten entsprechende Verbindungen aus halogenisierten Phtalsäureanhydriden und tertiären aromatischen Aminen leicht dargestellt werden, so z. B. das rote Produkt

$$C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O,\ C_6H_5N(CH_3)_2,$$

welches wieder leicht in seine Komponenten zerfällt.

f) Bildung von Aluminium-, Zinn- und Thoriumderivaten aus Alkoholen und Phenolen.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Alkohole ist besonders von Perrier und Pouget[2]) studiert worden. Sie erhielten aus den Komponenten in der Kälte kristallinische Molekülverbindungen

$$AlCl_3,\ 5CH_3OH \qquad AlCl_3,\ 4C_2H_5OH \qquad AlCl_3,\ 2(CH_3)_2CH.CH_2OH,$$

die beim Erhitzen und in Gegenwart eines größeren Ueberschusses von Aluminiumchlorid in Substitutionsprodukte der Formeln

$$AlCl_2(OCH_3) \qquad \begin{matrix}Al\ Cl_2(OC_2H_5)\\ Al_2Cl_3(OC_2H_5)_3,\end{matrix} \qquad AlCl_2(OC_4H_9)$$

übergingen

Ganz ähnlich ist das Verhalten der Alkohole gegen Zinntetrachlorid[3]). Läßt man Methyl- resp. Aethylalkohol vorsichtig unter guter Kühlung — am besten nimmt man nur einen geringen Ueberschuß an Alkohol — mit Zinntetrachlorid reagieren, so entstehen die normal zusammengesetzten Additionsprodukte

$$Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O\left\langle\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right.\right)_2 \quad \text{und} \quad Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O\left\langle\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.\right)_2.$$

---

[1]) Pratt u. Perkins, C. **1918, I,** 713. [2]) Perrier u. Pouget, C. **1901,** II. 25. [3]) Pfeiffer, Z a. Ch. 87, 235 [1914], Rosenheim u Schnabel, B **38,** 2778 [1905].

Erwärmt man aber Zinntetrachlorid oder auch Zinntetrabromid mit diesen Alkoholen, so bilden sich die Substitutionsprodukte $SnX_3(OR)$, ROH, indem aus den primären Molekülverbindungen ein Molekül Halogenwasserstoff abgespalten wird; ein zweites Molekül HX zu entfernen, gelingt auch bei tagelanger Einwirkung der Komponenten aufeinander nicht.

Diese Alkoholysenprodukte $SnX_3(OR)$, ROH sind als Analoga der Hydrolysenprodukte $SnCl_3(OH), 3H_2O$ und $SnBr_3(OH), 3H_2O$ folgendermaßen zu formulieren:

$$X_3Sn\begin{matrix}\diagup OR\\ OHR\end{matrix},$$

so daß sich die Alkoholyse der Zinntetrahalogenide, in Uebereinstimmung mit dem ersten Schritt der Hydrolyse dieser Verbindungen, durch das folgende Schema wiedergeben läßt:

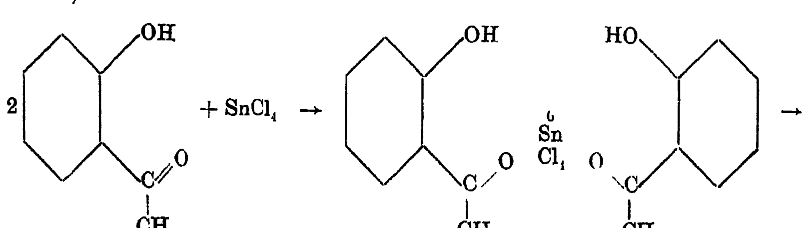
$$\underline{\text{Alkoholyse}}\quad SnCl_4 \rightarrow Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{<}\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right)_2 \rightarrow Cl_3Sn\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ O{<}\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$$

$$\underline{\text{Hydrolyse.}}\quad SnCl_4 \rightarrow Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{<}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)_2 \rightarrow Cl_3Sn\begin{matrix}\diagup OH\\ O{<}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\end{matrix}\quad \text{usw.}$$

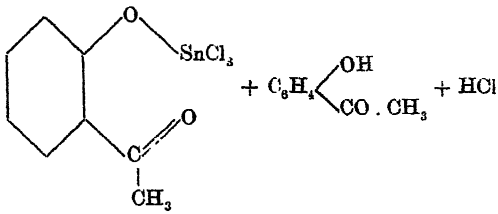
Besonders interessant ist das Verhalten der aromatischen Oxyketone gegen Zinntetrachlorid[1]). Wie alle Ketone geben auch sie mit Zinntetrachlorid dann Additionsprodukte des allgemeinen Schemas

$$Cl_4\overset{6}{Sn}\left(O{=}C{<}\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\right)_2,$$

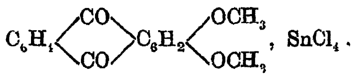
wenn man die Komponenten in absoluter Benzollosung unter guter Kuhlung miteinander in Reaktion bringt. Diese Additionsprodukte sind aber nur dann stabil, wenn der organische Bestandteil ein m- oder p-Oxyketon ist; liegt ein o-Oxyketon vor, so werden sie beim Erhitzen zersetzt, indem $SnCl_3$-Substitutionsprodukte vom Charakter innerer Komplexsalze entstehen, z. B.:



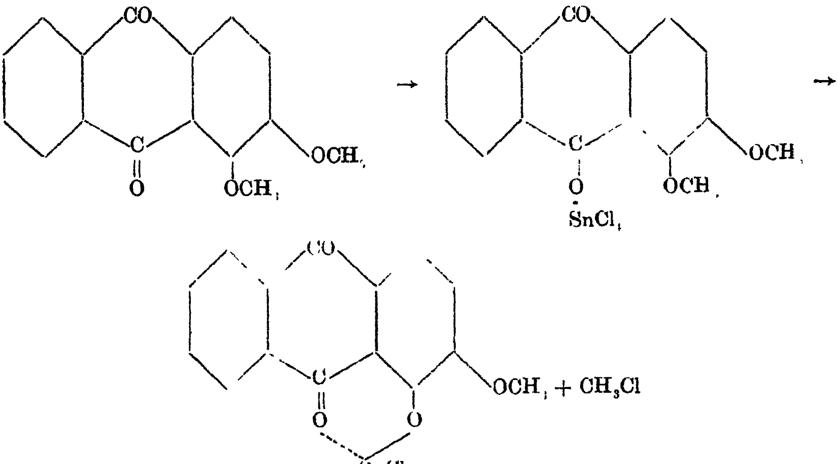
[1]) Pfeiffer, A. 398, 137 [1913].



In diesem Zusammenhang sei auch die Reaktion von Zinntetrachlorid mit Alizarindimethyläther erwähnt [1]). Läßt man Zinntetrachlorid, gelöst in Benzol, bei gewöhnlicher Temperatur auf Alizarindimethyläther einwirken, so entsteht das leicht zu isolierende Additionsprodukt



dieser Körper gibt beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad Chlormethyl ab, und es resultiert das $SnCl_3$-Derivat des Alizarin-β-methyläthers:



Es geht also auch dann der Bildung eines $SnCl_3$-Substitutionsproduktes die koordinative Anlagerung von $SnCl_4$ an ein Karbonylsauerstoffatom voraus, wenn es sich um eine Entmethylierung handelt.

Ueber die Bildung von Thoriumderivaten der Phenole liegt eine neuere Arbeit von Jantsch und Urbach [2]) vor, in der gezeigt wird, daß sich bei gewöhnlicher Temperatur Salizylsäuremethylester einfach an Thoriumchlorid anlagert unter Bildung der Additionsverbindung $ThCl_4$, $C_6H_4(OH)COOCH_3$, daß aber bei höherer Temperatur Substitutions-

---

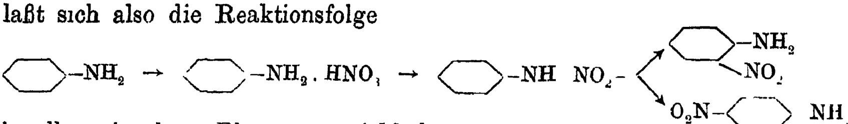
[1]) Pfeiffer, A. 398, 137 [1913]. [2]) Jantsch u Urbach, Helv. chim. Act 2, 490 [1919]; C. 1920, I, 554.

vorgänge einsetzen, die über die Verbindungen $ThCl_3 \, O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$ und $ThCl_2(O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3)_2$ schließlich zu dem Monochlorkörper $ThCl(O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3)_3$ führen. Auch aus Thoriumchlorid und Salizylaldehyd konnte bei vorsichtigem Arbeiten ein Additionsprodukt $ThCl_4 \, 2C_6H_4(OH)CHO$ erhalten werden; wurden die Komponenten miteinander erwärmt, so entstand das Phenolat $ThCl_2(O \, C_6H_4 \cdot CHO)_2$. Wasserfreies Thoriumchlorid bildet also mit Karbonylverbindungen primär reine Additionsprodukte; enthalten diese eine freie OH-Gruppe, so erfolgt sekundär Substitution, deren Grad von der Natur der Komponenten und den Reaktionsbedingungen abhängt.

g) Nitrierungen.

Daß wir uns die Nitrierungen aromatischer Verbindungen mit Salpetersäure ebenfalls als primäre Anlagerungsreaktionen vorstellen müssen, hat sich vor allem bei Aminen, Aldehyden und Ketonen zeigen lassen.

Bei der Nitrierung aromatischer Amine entsteht zunächst ein Nitrat, welches dann unter dem Einfluß eines wasserabspaltenden Mittels in ein Nitranilid übergeht, das sich seinerseits zu kernnitrierten Aminen, im allgemeinen zu einem Gemisch von o- und p-Derivaten umlagert [1]). Es laßt sich also die Reaktionsfolge



in allen einzelnen Phasen verwirklichen.

Die Nitrierung der Aldehyde und Ketone ist jüngst von Reddelien [2]) untersucht worden. Es gelang ihm unter anderem das Nitrat des Benzophenons



zu isolieren und diese Molekulverbindung durch konzentrierte Schwefelsäure bei -20^0 in p-Nitrobenzophenon uberzuführen. Nach ihm geben auch Körper mit C=N- und N=N-Lücken lockere, aber wohl charakterisierte HNO_3-Verbindungen, während Körper mit der Gruppe C=C eine nachweisbare Addition nur andeutungsweise zeigen. Die Nitrierung an einer C=C-Lücke formuliert Reddelien folgendermaßen:

$$\begin{matrix} R-CH \\ \| \\ R-CH \end{matrix} + HNO_3 \rightarrow \begin{matrix} R-CH\rightarrow \\ \| \\ R-CH \quad HNO_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R-CH.OH \\ | \\ R-CH.NO_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R-CH \\ \| \\ R-C-NO_2 \end{matrix}.$$

h) Sulfurierungen.

Die Sulfurierung aromatischer Amine verläuft ganz nach dem Schema der Nitrierung. Gibt man zu Anilin konzentrierte Schwefelsäure, so

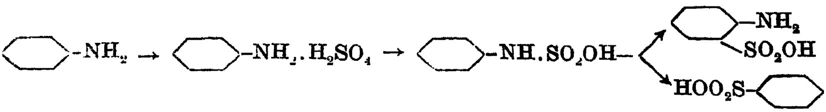
---

1) Bamberger, B. **30**, 1259 u. 1275 [1897]. 2) Reddelien, J pr. [2] **91**, 213 [1915].

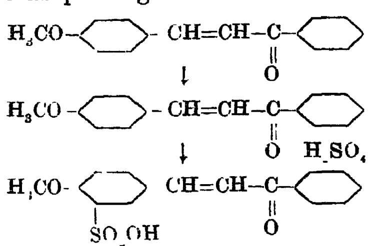
bildet sich primär saures Anilinsulfat $-NH_2 . H_2SO_4$, welches sich nach Bamberger[1]) durch Wasserabspaltung in Phenylsulfaminsäure



überführen läßt. Diese Sulfaminsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure zur o-Sulfonsäure des Anilins, durch konzentrierte Schwefelsäure und erhöhte Temperatur zur p-Anilinsulfonsäure, der bekannten Sulfanilsäure isomerisiert:



Die primäre Entstehung von Anlagerungsprodukten läßt sich auch sehr schön bei der Sulfurierung methoxylierter Chalkone zeigen[2]). Diese Verbindungen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefer, oranger bis blutroter Farbe. Gießt man die frischen Schwefelsäurelösungen in kaltes Wasser, so scheidet sich, unter völliger Entfärbung der Lösungen, wieder unverändertes Chalkon ab, ein Zeichen, daß wir es hier mit einer typischen Halochromieerscheinung zu tun haben, daß also die tiefe Farbe der Schwefelsäurelösungen durch die Bildung halochromer Schwefelsäureverbindungen der Chalkone bedingt ist; die entsprechenden Perchlorate ließen sich leicht in reinem Zustand isolieren. Läßt man nun die tieffarbigen Schwefelsäurelösungen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so setzt die Sulfurierung der Chalkone ein; sie führt zu gut kristallisierten Monosulfonsäuren, in denen der Sulfoxylrest in o-Stellung zum Methoxyl steht. Wir haben also wiederum primäre Anlagerung von Schwefelsäure und sekundäre Wasserabspaltung:

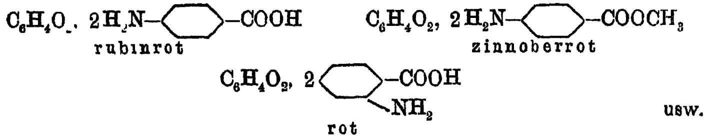


i) Bildung von Aminochinonen.

Hier sei besonders auf die Arbeit von Suchanek[3]) über die Einwirkung aromatischer Aminosäuren und ihrer Ester auf Chinone hingewiesen[4]).

[1]) Bamberger u E Hindermann, B. **30**, 654 [1897]; mit Jac. Kunz, ebenda 2274. [2]) Pfeiffer u. Negreanu, B **50**, 1465 [1917]. [3]) Suchanek, J. pr [2] **90**, 467 [1914]; Suchanek formuliert seine Verbindungen nach der Theorie von Posner, A **336**, 106 [1904]. [4]) Siehe auch die Arbeit von Posner (l. c) über die Bildung von Phenylthiochinonen.

Die Chinone geben ganz allgemein mit aromatischen Aminosäuren und ihren Estern charakteristische, farbige, chinhydronartige Additionsprodukte, die auf 1 Molekül der chinoiden Komponente 2 Moleküle des Amins enthalten:



Durch Oxydationsmittel werden sie meist leicht in Monoanilino- und Dianilinochinone verwandelt, z. B.:

$$C_6H_4O_2,\ 2H_2N.C_6H_4.COOH \rightarrow C_6H_2O_2(NH.C_6H_4.COOH)_2.$$

Im Gegensatz zum Benzochinon und Toluchinon läßt sich aber Xylochinon wohl in ein Additions-, nicht aber in ein Substitutionsprodukt überführen.

k) Kondensationsreaktionen.

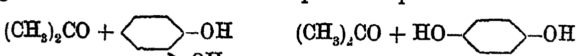
Es ist das Verdienst von Schmidlin und Lang[1]), durch systematische Aufnahme von Schmelzdiagrammen den Beweis erbracht zu haben, daß organische Verbindungen, die unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure miteinander reagieren, im allgemeinen auch leicht Molekulverbindungen miteinander geben. Ihre Annahme, daß diese Molekülverbindungen als Zwischenprodukte bei den Kondensationsreaktionen anzusprechen sind, erscheint durchaus berechtigt. Zu untersuchen bleibt aber noch die Frage, in welcher Art und Weise sich die Schwefelsaure an den Reaktionen beteiligt.

Das Molekularverhältnis der Komponenten in den Molekülverbindungen stimmt vielfach, aber durchaus nicht immer, mit dem Verhältnis überein, in dem die Komponenten in den Kondensationsprodukten enthalten sind. So läßt sich aus Azeton und Phenol die Molekulverbindung $(CH_3)_2CO,\ 2C_6H_5OH$ darstellen, die durch konzentrierte Schwefelsäure in das Kondensationsprodukt $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ ubergeht; so entspricht der Molekulverbindung

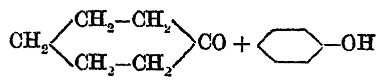


der Molekülverbindung $(C_6H_5)_2CHOH,\ C_6H_6$ der Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_5$.

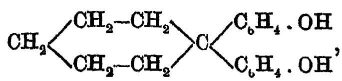
Hingegen stimmen bei den Komponentenpaaren



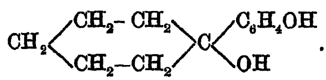
[1]) Schmidlin u. Lang, B 43, 2806 [1910]; 45, 899 [1912].



Molekülverbindung und Kondensationsprodukt in der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht überein; so entsteht aus Cyclohexanon und Phenol das Kondensationsprodukt



und nicht etwa der der Vorverbindung entsprechende tertiäre Alkohol



Diese mangelnde Uebereinstimmung in der Zusammensetzung von Vorverbindung und Fertigprodukt ist auch bei Reaktionen ganz anderer Art zu konstatieren, so bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Silbercyanid:

$$2AgCN, CH_3J \rightarrow CH_3N{=}C + AgCN + AgJ,$$

bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Nitroformsilber:

$$(NO_2)_2C{=}NOOAg, 2CH_3J \rightarrow (NO_2)_2C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH_3\end{matrix}\right. + CH_3J + AgJ,$$

bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf o-Oxyketone usw.; sie ist theoretisch leicht verständlich, da ja die Nebenvalenzkräfte, welche die Bestandteile der Vorverbindungen zusammenhalten, und die Hauptvalenzkräfte, die in den Fertigprodukten wirken, nicht identisch sind.

Keine Vorverbindungen erhielten Schmidlin und Lang aus einigen dimethylanilinhaltigen Gemischen, wie aus Benzhydrol und Dimethylanilin, p-Oxybenzaldehyd und Dimethylanilin, obgleich sich die Komponenten leicht miteinander kondensieren lassen; möglicherweise existieren hier nur ternäre Molekülverbindungen.

Bei den durch Phosphoroxychlorid bewirkten Veresterungen von Oxalsäure mit Phenol und Kresol haben wir als Zwischenprodukte die Molekülverbindungen

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}, C_6H_5OH \quad \text{und} \quad \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}, C_6H_4(CH_3)OH.$$

Da die fertigen Ester nach den Formeln

$$\begin{matrix}COO.C_6H_5\\|\\COO\ C_6H_5\end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix}COO.C_6H_4\ CH_3\\|\\COO.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

zusammengesetzt sind, so findet auch hier keine stöchiometrische Uebereinstimmung zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt statt.

l) Walden'sche Umkehrung.

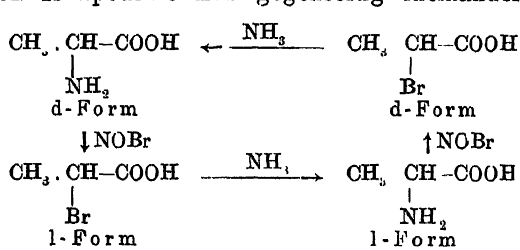
Bei der „Walden'schen Umkehrung“ handelt es sich um Vorgänge, die sich am asymmetrischen Kohlenstoffatom abspielen. Führt man in einer optisch aktiven Verbindung an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom irgend eine Ersatzreaktion durch, so kann, wenn wir von mehr oder weniger weitgehender Racemisierung absehen, entweder ein Produkt entstehen, welches in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht, oder aber ein solches, welches in bezug auf das Ausgangsmaterial die Antipodenkonfiguration besitzt. In letzterem Falle sprechen wir, da Walden[1]) zuerst auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht hat, von einer Walden'schen Umkehrung.

Wir kennen heute, vor allem dank der Arbeiten von E. Fischer, eine ganze Reihe derartiger Umkehrungsreaktionen. Als charakteristisches Beispiel einer solchen sei hier die von Walden selbst studierte Umwandlung der aktiven Halogenbernsteinsäuren in die aktiven Aepfelsäuren erwähnt:

$$HOOC-CH_2-CHX-COOH \rightarrow HOOC-CH_2-CH(OH)-COOH.$$

Gehen wir von den l-Halogenbernsteinsauren aus und ersetzen in diesen Halogen durch Hydroxyl, so erhalten wir je nach dem angewandten Reagens, abgesehen von Racemisierungsprodukten, die d- oder aber die l-Aepfelsäure. In welchem Falle Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt übereinstimmende, in welchem aber entgegengesetzte Konfiguration besitzen, können wir noch nicht einwandfrei feststellen.

Wie aus dem folgenden „Kreisprozeß“, der einer Arbeit von E. Fischer[2]) entnommen ist, hervorgeht, bietet uns die Walden'sche Umlagerung die Möglichkeit, durch eine geschickte Kombination mehrerer Ersatzreaktionen Antipodenformen gegenseitig ineinander überzuführen:



Noch vor wenigen Jahren hatte es fast den Anschein, als ob es kaum möglich sei, eine Erklärung der Walden'schen Umkehrung auf stereochemischer Grundlage zu finden, bis dann im Jahre 1911 von

---

[1]) Walden, B. **29**, 133 [1896]; **32**, 1841 [1899]. [2]) E. Fischer, B. **40**, 489 [1907].

A. Werner, E. Fischer und P. Pfeiffer unabhängig voneinander Lösungen des Problems veröffentlicht wurden, die alle drei auf der Annahme der primären Entstehung von Molekülverbindungen bei Ersatzreaktionen fußen.

Werner[1]) schließt sich in seinen Betrachtungen eng an die Ergebnisse seiner Untersuchungen über raumisomere Kobaltiake an und überträgt die dortigen Erfahrungen auf organische Substitutionsprozesse.

Lassen wir Silbersalze auf organische Halogenide einwirken, so lagert sich nach Werner das Silbersalz primär an das Halogenatom an; dann erst erfolgt Abspaltung von Halogensilber unter Ersatz des Halogenatoms durch den negativen Rest des Silbersalzes:

$$R_3C{-}X + AgY \rightarrow R_3C{-}X\ \ AgY \rightarrow R_3C{-}Y + AgX.$$

Daß solche Silbersalzverbindungen existieren, haben wir ja weiter oben gesehen.

Den Ersatz von Halogen durch Hydroxyl mit Hilfe von Wasser stellt sich Werner als einen primären Einlagerungsprozeß unter Bildung eines Oxoniumsalzes vor, dem dann sekundär Halogenwasserstoffabspaltung folgt:

$$R_3C{-}X + H_2O \rightarrow R_3C\,.\,OH_2\,.\,X \rightarrow R_3C{-}OH + HX.$$

Um nun einen Einblick in den stereochemischen Verlauf des Substitutionsvorgangs zu erhalten, denkt sich Werner die Wirkungssphäre eines zentralen Kohlenstoffatoms in vier Flächenstücke zerlegt, die von je drei der mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen begrenzt sind. Je nach der Stärke und spezifischen Natur der wirkenden Kräfte wird der sich dem zentralen Kohlenstoffatom nähernde Substituent in die eine oder andere dieser vier Sphären eintreten, wodurch dann ein bisher an Kohlenstoff gebundenes Atom oder Radikal abgestoßen wird.

So wird sich bei der weiteren Umwandlung der Molekülverbindung $R_3C{-}X\ \ AgY$ der Rest Y in eines der vier Flächenstucke des zentralen C-Atoms begeben, wodurch es zur Abspaltung von AgX kommt; so wird in dem zweiten Beispiel (Ersatz von X durch OH) das Wassermolekul vor der Entstehung des Oxoniumsalzes an ein ganz bestimmtes Flächenstück herantreten, das nicht etwa an den negativen Rest X anzugrenzen braucht; dadurch wird sich der Rest X vom Kohlenstoffatom loslösen, in oxoniumsalzartige Bindung begeben und dann als Halogenwasserstoff austreten.

Denken wir uns jetzt, der zu ersetzende Rest X befände sich an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, wir hätten also die Verbindung RR′R″C—X vor uns, so wird immer dann, wenn sich die anziehende

[1]) Werner, B **44**, 873 [1911]; A **386**, 68 [1912].

Wirkung des zentralen Kohlenstoffatoms nach einem der Flächenstücke, die an X angrenzen, geltend macht, das Reaktionsprodukt in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entsprechen, während immer dann, wenn die anziehende Kraft von dem Flächenstück ausgeht, das von R, R′ und R″ begrenzt ist, eine Verbindung von entgegengesetzter Konfiguration entstehen wird.

Da wir über die spezifische Natur und die Stärke der einzelnen in Betracht kommenden Kräfte noch wenig orientiert sind, so läßt sich noch nicht voraussagen, wann Konfigurationswechsel eintritt, wann nicht.

E. Fischer[1]), der, wie schon oben erwähnt, ebenfalls die Ansicht vertritt, daß der Substitution eine Addition vorausgeht, stellt sich vor, daß beim Zerfall der primären Additionsprodukte (der Polymoleküle) eine neue sterische Anordnung der Gruppen am zentralen Kohlenstoffatom erfolgt. Der neue Substituent tritt entweder an die gleiche Stelle, die der abgelöste Rest einnahm, oder aber an eine andere; im letzteren Falle haben wir, falls ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorliegt, eine typische Walden'sche Umkehrung, einen Konfigurationswechsel vor uns. Treten beide Falle gleichzeitig ein, so findet eine mehr oder weniger vollkommene Racemisierung statt.

E. Fischer erläutert seine Theorie an der Umwandlung der aktiven α-Brompropionsäuren in die aktiven Alanine durch flüssiges Ammoniak:

$$\underset{\displaystyle\overset{|}{Br}}{CH_3-CH-COOH} \xrightarrow{NH_3} \underset{\displaystyle\overset{|}{NH_2}}{CH_3-CH-COOH}$$

Der Einfachheit halber nimmt er an, daß die Additionsverbindung aus 1 Molekül α-Brompropionsaurem Ammonium und 1 Molekül Ammoniak besteht, und daß dieses Ammoniakmolekül durch eine Nebenvalenz an das zentrale Kohlenstoffatom geheftet ist; er fugt aber hinzu, daß die Bindung von NH_3 an den zentralen Kohlenstoff keine notwendige Bedingung der ganzen Betrachtung ist, sondern nur der Einfachheit halber gewählt wird.

Löst sich nach der Anlagerung des Ammoniaks das Halogen vom Kohlenstoff ab und geht in die ionisierte Form über, so kann an die betreffende Stelle der Rest NH_2 treten; dann wird die Konfiguration nicht geändert. Es kann aber auch die ursprüngliche Stelle des Restes X durch irgend ein anderes am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindliches Radikal (in unserem Falle H, CH_3, COOH) besetzt werden, indem dieses seinen Platz dem Rest NH_2 überläßt; dann tritt Walden'sche Umkehrung ein. Finden beide Prozesse gleichzeitig statt, so erfolgt vollkommene oder teilweise Racemisierung.

[1]) E. Fischer, A. 381, 123 [1911].

Ganz ähnlich müssen wir uns nach E. Fischer die übrigen Substitutionsreaktionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorstellen; auch kann nach ihm der Uebergang einer ungesättigten in eine gesättigte Verbindung in sterischer Beziehung dem Substitutionsprozeß am asymmetrischen Kohlenstoffatom verglichen werden.

P. Pfeiffer[1]) stellt die Substitutionsvorgänge bei Kohlenstoffverbindungen den von ihm studierten Reaktionen des Zinnchlorids an die Seite; er nimmt an, daß sich aus den beiden Verbindungen a_4C und B zunächst, durch Anlagerung von B an das zentrale Kohlenstoffatom von a_4C, eine Molekülverbindung $a_4C \cdots B$ bildet, die dann sekundär in ein Substitutionsprodukt übergeht. So formuliert er die Reaktion zwischen einem Chlorid $R_3C{-}Cl$ und einem Metallhydroxyd MeOH, in Analogie zu dem Verlauf der Alkoholyse des Zinntetrachlorids:

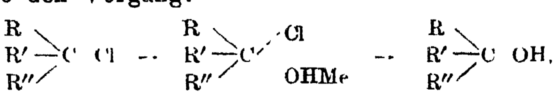
$$SnCl_4 + 2C_2H_5OH \rightarrow Cl_4Sn\left(\cdot\cdot O\langle{}^{H}_{C_2H_5}\right)_2 \rightarrow Cl_3Sn\langle{}^{OC_2H_5}_{O\langle{}^{H}_{C_2H_5}} + HCl,$$

in nachstehender Weise:

$$R_3C{-}Cl + MeOH \rightarrow R_3C\langle{}^{Cl}_{OHMe} \rightarrow R_3C{-}OH + MeCl;$$

es bindet sich also das Metallhydroxyd zunächst mit seinem Sauerstoffatom koordinativ an das zentrale C-Atom, worauf dann in zweiter Phase das Metallatom und das Chloratom als Metallchlorid austreten.

Sitzt nun das Chloratom an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, haben wir also den Vorgang:



so kann die primäre Anlagerung in vier verschiedenen Feldern des zentralen C-Atoms erfolgen, in drei Feldern, die an das Chloratom angrenzen und in einem Feld, welches dem Chloratom gegenüber liegt, also von R, R′ und R″ eingeschlossen wird. Welches Feld in einem speziellen Fall zur Anlagerung benutzt wird, hängt natürlich von den Anziehungs- und Abstoßungskräften der einzelnen Atome und Radikale ab.

Findet die Addition in einer der drei an Cl angrenzenden Flächen statt, so erhalten wir bei der MeCl-Abspaltung einen Alkohol, der in seiner Konfiguration dem Ausgangsmaterial entspricht, lagert sich aber der Addend dem Cl-Atom gegenüber an, so muß das Substitutionsprodukt nach Wiederherstellung der tetraedrischen Gruppierung der Antipode des erst erwähnten Alkohols sein (Walden'sche Umkehrung); ist schließlich weder die eine noch die andere Anlagerungsart unbedingt bevorzugt, so wird der gebildete Alkohol mehr oder weniger racemisiert sein.

---

[1]) P. Pfeiffer, A. 383, 124 [1911]; Z. a. Ch. 87, 240 [1914].

Für die übrigen Substitutionsvorgänge am asymmetrischen Kohlenstoffatom lassen sich ganz ähnliche Anschauungen entwickeln.

Wie wir sehen, stimmt die Pfeiffer'sche Theorie mit der Fischerschen darin überein, daß primäre Addition am asymmetrischen Kohlenstoffatom angenommen wird; im Gegensatz aber zu Fischer schreibt Pfeiffer dem speziellen Feld des asymmetrischen C-Atoms, in welchem sich die Anlagerung vollzieht, eine wesentliche Bedeutung für das Endresultat (die Konfiguration des Substitutionsproduktes) zu. Auch in der Werner'schen Theorie spielen die einzelnen Felder des asymmetrischen C-Atoms eine maßgebende Rolle; abweichend aber von der Pfeifferschen Anschauung nimmt Werner an, daß sich die primäre Additionsreaktion in zweiter Sphäre vollzieht

2. Katalytische Reaktionen.

Katalyse ist nach Ostwald (1888)[1], der zum ersten Male eine brauchbare Definition dieses wichtigen Begriffs gegeben hat, die Veränderung chemischer Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Stoffen (Katalysatoren), die in den Endprodukten der Reaktion nicht erscheinen (Beispiele: Vereinigung von SO_2 und O_2 unter dem Einfluß von Stickoxyden oder fein verteiltem Platin; Zersetzung von H_2O_2 durch fein verteiltes Platin oder Hämase; Verseifung von Estern mit Säuren usw.). Auch für Bredig (1903)[2] ist die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend für den Begriff der Katalyse; er umschreibt den Begriff des Katalysators in möglichst allgemeiner Fassung folgendermaßen: Katalysatoren sind alle solche Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion verändern. Hierbei können die sog Katalysatoren während ihrer Wirkung unverändert bleiben oder sich auch verändern, sie werden aber im letzteren Fall nur so lange als Katalysatoren zu betrachten sein, als keine stöchiometrisch ganzzahlig äquivalente Beziehung zwischen der event. umgewandelten Menge des sog. Katalysators und der Menge der anderen umgewandelten Substanzen, der sog. Substrate, besteht

Von den zahlreichen bekannten Katalysen interessieren uns hier nur solche, bei denen sich der Katalysator zwar an der Reaktion beteiligt, aber wieder zurückgebildet wird, bei denen also die katalytische Wirkung durch Zwischenreaktionen bedingt wird. Bei diesen Zwischenreaktionen kann es sich nun entweder um normale chemische Umsatzreaktionen handeln, oder aber um die Bildung mehr oder weniger stabiler Molekülverbindungen.

Den ersteren Fall haben wir etwa bei der Beschleunigung der Ver-

[1]) Wilh. Ostwald, Ph. Ch. 2, 139 [1888]; 15, 706 [1894]; 19, 160 [1896]; 29, 190 [1899]. [2]) Bredig, Z. El. 9, 785 [1903].

brennung des Kohlenoxyds durch Spuren von Wasser[1]). Die übliche Auffassung ist folgende: Wasser oxydiert in erster Phase Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, worauf sich in einer Folgereaktion der frei gewordene Wasserstoff mit der äquivalenten Menge Sauerstoff zu Wasser vereinigt, welches nun von neuem in den Verbrennungsprozeß eingreift; Wasser verwandelt also die direkt nur langsam ablaufende Reaktion

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

in die erheblich schnelleren Stufenreaktionen:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad 2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

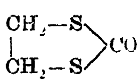
Der zweite Fall soll im Folgenden näher untersucht werden; wir können ihn folgendermaßen symbolisch darstellen:

Reaktion ohne Katalysator (direkte Reaktion). $A + B = AB$

Reaktion mit Katalysator (Stufenreaktion) $\begin{cases} A + K = AK \\ AK + B = AB + K. \end{cases}$

Wir beginnen mit der Besprechung von Reaktionen, die zwar den katalytischen schon nahe stehen, aber doch noch zu den gewöhnlichen Umsatzreaktionen gehören; sie sollen zu den echt katalytischen Vorgängen überleiten.

Vielfach findet man die Ansicht vertreten, daß die Wirkung von Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Eisenchlorid, Zinkchlorid usw. bei organischen Kondensationsreaktionen eine typisch katalytische sei Doch ist diese Meinung in vielen Fallen sicherlich unrichtig. Das gilt z. B. für die von Konowalow[2]) und Plotnikow[3]) untersuchten interessanten Schwefelkohlenstoff- und Schwefelwasserstoffreaktionen Konowalow erhielt unter anderem aus Aluminiumbromid, Aethylenbromid und Schwefelkohlenstoff die Verbindung $AlBr_3$, $C_2H_4Br_2$, CS_2 (kristallinische, leicht gelbliche Masse, F. 137—138°), die mit Wasser in den Dithiokohlensäureester



überging. Plotnikow beschreibt die Verbindungen $AlBr_3$, $2Br_2$, CS_2 (gräulichgelbe Kristalle, F. 86—90°) und $2AlBr_3$, $2Br_2$, CS_2 (braune Kristalle, F. 80°); sie geben mit Bromäthyl die quaternäre Molekülverbindung $AlBr_3$, Br_2, C_2H_5Br, CS_2 (hellgelbe Kristalle, F 69—71°), aus der mit Wasser die Verbindungen $Br_2C<\begin{smallmatrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{smallmatrix}$ und CS_2Br_4 entstehen. Weiterhin erhielt Plotnikow aus Aluminiumbromid, Bromäthyl und Schwefelwasserstoff die ternäre Molekülverbindung $AlBr_3$, C_2H_5Br, H_2S,

[1]) Siehe die Angaben in Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd VI, 665 (Bredig). [2]) Konowalow, C. **1898**, II, 361; Konowalow u. Plotnikow, C. **1900**, I, 966. [3]) Plotnikow, C. **1901**, I, 1193, **1903**, I, 19; **1913**, II, 2094; Z. a. Ch. **31**, 127 [1902].

F. 81°, die mit Eiswasser in geradezu quantitativer Ausbeute Aethylmercaptan C_2H_5SH gab.

Daß in diesen und ähnlichen Fällen die Wirkung des Aluminiumsalzes keine katalytische ist, leuchtet ohne weiteres ein; weniger einfach aber liegen die Verhältnisse bei der so häufig untersuchten Friedel-Crafts'schen Ketonsynthese[1]).

Eine grundlegende Arbeit über diese Reaktion ist 1893 von Perrier[2]) veröffentlicht worden. Nach Perrier vereinigen sich bei der Synthese des Phenyldiphenylketons $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ aus Benzoylchlorid und Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zunächst Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid zu der kristallisierten Molekülverbindung $AlCl_3$, C_6H_5COCl; dann setzt sich diese Verbindung mit Diphenyl zu dem ebenfalls kristallisierten Additionsprodukt $AlCl_3$, $C_6H_5 . CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ um, welches mit Wasser unter Abspaltung von $AlCl_3$ in das freie Keton übergeht. Wir haben also die Reaktionsfolge:

1. $C_6H_5 . CO . Cl + AlCl_3 = C_6H_5 . CO . Cl,\ AlCl_3$
2. $C_6H_5 . CO . Cl,\ AlCl_3 + C_6H_5 . C_6H_5 = C_6H_5 . CO . C_6H_4 . C_6H_5,\ AlCl_3 + HCl$
3. $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . C_6H_5,\ AlCl_3 + n\,H_2O = C_6H_5 . CO . C_6H_4 . C_6H_5 + AlCl_3,\ n\,H_2O$,

die dadurch besonders bemerkenswert ist, daß sowohl das Säurechlorid wie auch das gebildete Keton Aluminiumchlorid addieren.

Boeseken[3]) konnte die Angaben von Perrier bestätigen. Auch ihm gelang es die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$, $AlCl_3$ zu isolieren; er führte sie mit Benzol in das Benzophenonderivat $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, $AlCl_3$ über. Aus Azetylchlorid und Aluminiumchlorid erhielt er den Körper $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$, $AlCl_3$ und daraus mit Benzol die Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, $AlCl_3$. Seine Versuche[4]), analoge Zwischenprodukte bei der Friedel-Crafts'schen Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufinden, waren ohne Erfolg.

In neuerer Zeit ist von Olivier[5]) eingehend die Synthese von Sulfonen studiert worden. Er erhielt bei der Darstellung des p-Bromdiphenylsulfons aus p-Brombenzolsulfonsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid die beiden Verbindungen

$$Br . C_6H_4 . SO_2 . Cl,\ AlCl_3 \quad \text{und} \quad Br . C_6H_4 . SO_2 . C_6H_5,\ AlCl_3$$

und stellte so folgende Reaktionsgleichungen sicher:

1. $Br . C_6H_4 . SO_2 . Cl + AlCl_3 = Br . C_6H_4 . SO_2 . Cl,\ AlCl_3$
2. $Br . C_6H_4 . SO_2 . Cl,\ AlCl_3 + C_6H_6 = Br . C_6H_4 . SO_2 . C_6H_5,\ AlCl_3 + HCl$
3. $Br . C_6H_4 . SO_2 . C_6H_5,\ AlCl_3 + n\,H_2O = Br . C_6H_4 . SO_2 . C_6H_5 + AlCl_3,\ n\,H_2O$.

---

[1]) Ueber die katalytische Wirkung von Aluminiumhalogeniden siehe auch Prins, J. pr [2] **89**, 425 [1914]. [2]) Perrier, C. **1893**, II, 199; **1904**, II, 655. [3]) Boeseken, Rec. **19**, 19 [1900]; **20**, 102 [1901]; C. **1900**, I, 756; **1901**, I, 1263. [4]) Boeseken, Rec. **22**, 301 [1903]; C. **1903**, II, 202. [5]) Olivier, Chem Weekbl. **11**, 372 [1914]; C. **1914**, I, 2166.

Zur Aufklärung der Wirkung des Eisenchlorids bei Kondensationsreaktionen liegt eine interessante Arbeit von Nencki[1]) vor. Nach Nencki bildet sich bei der Synthese des Benzophenons aus Benzoylchlorid, Benzol und Eisenchlorid zunächst eine additionelle Verbindung aus Benzoylchlorid und Eisenchlorid; dann reagiert nach ihm das durch die Addition beweglich gewordene Chloratom des Säurechlorids mit einem Wasserstoffatom des Benzols und es entsteht die gelbbraune, kristallinische Doppelverbindung

$$2(C_6H_5 . CO . C_6H_5, FeCl_3), C_6H_5 . CO . Cl, FeCl_3,$$

die von Boeseken[2]) als ein Gemisch der scharlachroten Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$, $FeCl_3$ und der gelbbraunen Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$, $FeCl_3$ erkannt worden ist.

Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß die Aluminiumchloridverbindungen der Ketone und Sulfone sehr stabil sind und vor allem an die Säurechloride kein Aluminiumchlorid abgeben, nach der Ketonbildung also für jedes Ketonmolekul ein Aluminiumchloridmolekül aus dem Reaktionsgemisch ausgeschieden ist, so scheint es zunächst, daß die Friedel-Crafts'sche Keton- resp. Sulfonsynthese keine katalytische ist.

In der Tat, nehmen wir auf 1 Molekül Säurechlorid höchstens 1 Molekül Aluminiumchlorid, so haben wir eine normale, in zwei Phasen verlaufende Reaktion zwischen drei Stoffen vor uns. Anders aber liegen die Verhältnisse, wenn ein Ueberschuß an Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid vorhanden ist. Dieser Ueberschuß ubt jetzt einen typisch katalytischen Einfluß aus und beschleunigt die Reaktion stark[3]).

Wir haben also bei der Friedel-Crafts'schen Keton- und Sulfonsynthese eine „stöchiometrische" und eine „katalytische" Wirkung des Aluminiumchlorids zu unterscheiden, welch letztere im wesentlichen erst dann einsetzt, wenn wir mehr als 1 Molekul $AlCl_3$ auf 1 Molekül Saurechlorid nehmen. Bei den Friedel-Crafts'schen Kohlenwasserstoffsynthesen aber kommt im Gegensatz dazu nur eine katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids in Betracht, da faßbare Verbindungen der Alkylhalogenide und Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid überhaupt nicht existieren. Wollen wir beide Reaktionsreihen miteinander vergleichen, so müssen wir den Alkylhalogeniden die Aluminiumchloridverbindungen der Säurehalogenide und nicht etwa die freien Säurehalogenide an die Seite stellen.

Die eigentliche katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids ist demnach ihrem Wesen nach noch nicht aufgeklärt; man wird aber annehmen dürfen, daß auch sie, wie die stöchiometrische, auf der Bildung

---

[1]) Nencki, B. **32**, 2414 [1899]. [2]) Boeseken, Rec. **22**, 315 [1903]; C. **1903**, II, 203. [3]) Olivier Rec. **33**, 91 [1914]; C. **1914**, II, 321.

von Molekülverbindungen beruht, deren Stabilität allerdings nur sehr gering sein kann.

Strukturchemisch läßt sich für die Friedel-Crafts'sche Ketonsynthese, insoweit die stöchiometrische Wirkung des Aluminiumchlorids in Betracht kommt, das folgende Bild entwerfen:

$$C_6H_5.\overset{\overset{Cl}{|}}{C}{=}O \rightarrow C_6H_5.\underset{\downarrow}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}{=}O\ \ AlCl_3 \rightarrow C_6H_5.\underset{C_6H_6}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}{=}O\ \ AlCl_3 \rightarrow C_6H_5.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}{=}O\ \ AlCl_3.$$

In erster Phase lagert sich das Aluminiumchlorid an den Karbonylsauerstoff des Säurechlorids an; dadurch wird, gemäß der Pfeiffer'schen Halochromietheorie, der Karbonylkohlenstoff ungesättigt und vermag nun ein Benzolmolekül aufzunehmen. Es entsteht eine ternäre Molekülverbindung, aus der durch HCl-Abspaltung die $AlCl_3$-Verbindung des gesuchten Ketons hervorgeht

Bei der katalytischen Wirkung des „überschüssigen" Aluminiumchlorids entsteht möglicherweise eine lockere Vereinigung zwischen diesem und dem Kohlenwasserstoff, wodurch letzterer reaktionsfähiger wird.

Molekülverbindungen spielen ferner eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Anilen aus Ketonen und Anilin bei Gegenwart von Chlorzink. Reddelien[1]), der diese Reaktion eingehend studiert hat, stellt folgendes Bildungsschema für die Anile auf, indem er die Anilinverbindung des Chlorzinks $ZnCl_2,\ 2C_6H_5\ NH_2$, die immer wieder zurückgebildet wird, um dann von neuem in den Prozeß einzugreifen, als eigentlichen Katalysator betrachtet:

1. $ZnCl_2 + 2C_6H_5NH_2 = ZnCl_2(C_6H_5.NH_2)_2$
2. $(C_6H_5)_2CO + ZnCl_2(C_6H_5.NH_2)_2 = (C_6H_5)_2CO\ ZnCl_2\ (C_6H_5NH_2)_2$
3. $(C_6H_5)_2CO\cdot ZnCl_2\ (C_6H_5NH_2)_2 + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2C\left\langle\begin{matrix}OH\\NHC_6H_5\end{matrix}\right. + ZnCl_2(C_6H_5NH_2)_2$
4. $(C_6H_5)_2C\left\langle\begin{matrix}OH\\NHC_6H_5\end{matrix}\right. = (C_6H_5)_2C{=}NC_6H_5 + H_2O$

Er stützt sich vor allem auf die Tatsache, daß solche Amine schon bei 160° mit Ketonen unter dem Einfluß von Chlorzink reagieren, welche mit $ZnCl_2$ Additionsprodukte geben, während die übrigen Amine (Nitranilin usw.) erst bei höherer Temperatur in Reaktion treten; auch weist er auf die Verbindungen der Ketone mit Chlorzink und ihre Bedeutung für den Ablauf der Reaktion hin.

Eine nicht so starke katalytische Wirkung wie die Zinksalze üben nach Reddelien die Kadmiumsalze aus; bei diesen wächst die Wirkungs-

[1]) Reddelien, A. 388, 165 [1912]

stärke mit dem Molekulargewicht, so daß Kadmiumjodid maximale Wirkung zeigt. $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $AlCl_3$ sind bei der Anilsynthese ohne jeden Einfluß

Wenn wir berücksichtigen, daß Alkohole, Karbonsäuren und Ester gut charakterisierte, aber leicht dissoziierende Molekülverbindungen mit Säuren der verschiedensten Art geben, so läßt sich ohne weiteres erwarten, daß bei der Esterbildung aus Karbonsäuren und Alkoholen bei Gegenwart von Säuren, und bei der Verseifung der Ester durch Säuren derartige Additionsprodukte eine wesentliche Rolle spielen. In der Tat konnten Goldschmidt[1]) und seine Mitarbeiter auf Grund eingehender reaktionskinetischer Messungen zeigen, daß sich bei der Esterbildung zunächst die katalytisch wirkende Säure und deren Wasserstoffionen an den Alkohol zu den Komplexverbindungen $ROH \cdot HX$ und $ROH \cdot H^+$ addieren, und daß dann sekundär diese Molekülverbindungen mit der Karbonsäure unter Esterbildung in Reaktion treten, unter Rückbildung der Säuremoleküle resp. Wasserstoffionen, die so von neuem in den Prozeß eingreifen können. Nimmt man an, daß sich die H-Ionen und HX-Moleküle primär an die Karbonsäuremoleküle anlagern, so kommt man zu reaktionskinetischen Folgerungen, die mit der Erfahrung nicht übereinstimmen.

Als wesentliches Ergebnis der Goldschmidt'schen Arbeiten ist auch die Tatsache anzusehen, daß, gemäß den obigen Angaben, bei der Veresterung nicht nur die H^+-Ionen, sondern auch die undissoziierten Säuremoleküle katalytisch wirken. Die Partialgeschwindigkeit der Esterbildung bedingt durch die H^+-Ionen ist proportional der Konzentration dieser Ionen; die Partialgeschwindigkeit hervorgerufen durch die undissoziierten Säuremoleküle hat individuellen Charakter; sie ist bei stark dissoziierten Säuren größer als bei schwach dissoziierten.

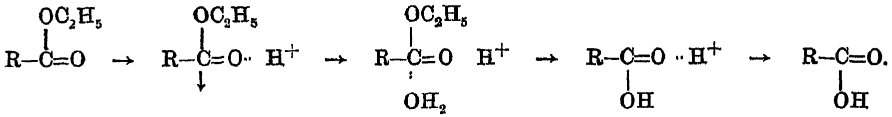
Nach Goldschmidt gestattet die Feststellung, daß neben den Komplexionen auch undissoziierte Molekülverbindungen an der Esterbildung teilnehmen, einen Einblick in andere katalytisch beeinflußte Prozesse, z. B. in den Uebergang von in Anilin gelösten Fettsäuren in Anilide bei Zusatz von Anilinsalzen starker Säuren und in die Umlagerung von Diazoaminokörpern in Aminoazoverbindungen in basischen Lösungsmitteln unter dem Einfluß von Säuren.

Für die Esterverseifung durch Säuren hat P. Pfeiffer[2]), im Anschluß an seine Halochromietheorie, das folgende Schema aufgestellt,

---

[1]) Goldschmidt u. Udby, Ph. Ch. **60**, 728 [1907]; Ph. Ch. **70**, 627 [1910]; Goldschmidt u. Thuesen, Ph Ch **81**, 30 [1913]. [2]) P. Pfeiffer, A. **383**, 118 [1911]

nach welchem auch hier Oxoniumsalze, resp. deren Komplexionen als Zwischenphasen auftreten:



Die erste Reaktionsphase besteht also in der Bildung eines Komplexions aus Ester und Wasserstoffion, die zweite Phase in der Aufnahme von Wasser durch das Komplexion, welche dadurch ermöglicht wird, daß der Karbonylkohlenstoff durch die Anlagerung eines Wasserstoffions an den Karbonylsauerstoff ungesättigten Charakter angenommen hat (siehe hierzu die Halochromietheorie von Pfeiffer). Als dritte Phase haben wir eine intramolekulare Alkoholabspaltung; diese führt zu einem Komplexion der Karbonsäure, welches weitgehend in freie Säure und Wasserstoffion dissoziiert.

Daß die so wichtige Hydrolyse der Polysaccharide durch Enzyme ebenfalls auf die primäre Bildung von Molekülverbindungen zurückgeführt werden muß, wird heute wohl ganz allgemein angenommen[1]).

Von älteren Arbeiten auf diesem Gebiete sei hier eine Mitteilung von Armstrong und Caldwell[2]) aus dem Jahre 1904 erwähnt.

Armstrong und Caldwell studierten die Einwirkung von Maltase auf Maltose und von Emulsin und Laktase auf Milchzucker; sie konstatierten, in Uebereinstimmung mit Browns Befunden an Saccharase, daß auch in den von ihnen untersuchten Fällen bei höheren Zuckerkonzentrationen und geringen Enzymmengen, pro Zeiteinheit, unabhängig von der Menge noch vorhandenen Bisaccharids, immer dieselbe konstante Menge abgebaut wird, während man doch erwarten sollte, daß die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge der gerade noch vorhandenen Zuckermenge proportional wäre. Bei verhältnismäßig hoher Enzymkonzentration ist es in der Tat so. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Geschwindigkeit der Reaktion der Enzymkonzentration proportional.

Man muß mit Armstrong diese Versuchsergebnisse so deuten, daß sich das Enzym an das Bisaccharid, wenigstens zu einem erheblichen Bruchteil, addiert, und daß sich nur diejenigen Zuckermoleküle, welche Enzym aufgenommen haben, umwandeln. Der eigentlichen Hydrolyse geht also in erster Phase eine Vereinigung des Bisaccharids mit dem Enzym voraus. Der Betrag der jeweils mit dem Enzym verbundenen Zuckermenge ist als aktive Masse zu betrachten.

---

[1]) Siehe hierzu die Angaben in Hans Euler, Chemie der Enzyme I. Teil, Aufl II, 108 ff. [1920]; ferner Martin Jacoby, Fermentstudien, Bioch. Z. **114**, 152; C. **1921**, I, 695; Naturw **9**. 588 [1921]; C. **1921**, III, 1106. [2]) Armstrong u. Caldwell, C. **1904**, II, 512, 1609.

Ist eine erhebliche Menge von Monosacchariden entstanden, so tritt Verzögerung oder sogar Stillstand der Reaktion ein, indem auch die Monosaccharide eine bestimmte Tendenz haben, sich mit dem Enzym zu vereinigen, so daß sie in Konkurrenz mit dem Polysaccharid treten.

Nach Armstrongs Versuchen gelten diese Betrachtungen auch für die Hydrolyse der Polysaccharide durch Mineralsäuren.

In neuerer Zeit tritt besonders Michaelis für die Annahme einer primären Addition des Enzyms an das Substrat ein. Michaelis ist es in Gemeinschaft mit Menten[1]) auf Grund eingehender Versuche zur Kinetik der Saccharasewirkung gelungen, die Dissoziationskonstante der Verbindung zwischen Rohrzucker und Saccharase zu bestimmen und so ein Bild von der Größe der Affinität eines Erregers zu seinem Substrat zu gewinnen.

Für das Verständnis der sich in den Organismen abspielenden asymmetrischen Synthesen ist eine Arbeit von Bredig und Fiske[2]) von grundlegender Bedeutung. Den Autoren ist es gelungen, aus Benzaldehyd und Blausäure unter Benutzung von links drehendem Chinin als Katalysator neben inaktivem Mandelsäurenitril rechtsdrehendes Nitril, unter Benutzung des mit Chinin isomeren rechts drehenden Chinidins neben inaktivem Produkt linksdrehendes Nitril zu erhalten. Damit ist die Wirkung des Enzyms Emulsin nachgeahmt und eindeutig gezeigt, daß bei den natürlichen asymmetrischen Synthesen optisch aktive Enzyme beteiligt sind. Ihre Wirkung können wir uns nur dann verständlich machen, wenn wir eine primäre Bindung des betreffenden Enzyms an die eine oder andere der reagierenden Substanzen annehmen.

---

[1]) Michaelis u. Menten, Bioch Z. **49**, 333 [1913]; C **1913**, I, 1614.

[2]) Bredig u. Fiske, Bioch. Z. **46**, 7 [1912]; C. **1912**, II, 1968 Additionsprodukte spielen auch eine maßgebende Rolle bei der von Bredig u Fajans studierten Zersetzung der d- und l-Kamphokarbonsäure in Kampher und Kohlendioxyd unter dem Einfluß von Alkaloiden und sonstigen Basen, B. **41**, 752 [1908]; Fajans, Ph. Ch **73**, 25 [1910].

Z.

Nachträge.

Seite 42 u. 43: Bei den **Aetheraten der Magnesiumsalze** ist noch ergänzend hinzuzufügen, daß nach **Willstätter** und seinen Mitarbeitern einige magnesiumhaltige Abbauprodukte des Chlorophylls, wie die Dikarbonsäuren Glaukophyllin und Rhodophyllin ebenfalls sehr fest Aether binden; vgl. **Willstätter** u **Stoll**, „Untersuchungen über Chlorophyll", Berlin 1913, Seite 354 u. 355.

Ueber die **Konstitution der Grignard-Verbindungen** siehe auch die Anschauungen von **Meisenheimer** u. **Casper** (B. **54**, 1655 [1921]), die sich weitgehend mit den hier entwickelten decken. Auch **Heß** u **Rheinboldt** (B **54**, 2043 [1921]) sprechen sich in einer Arbeit über die reduzierende Wirkung des Grignard-Reagens und über die Existenz von Halogenmagnesiumwasserstoff für die koordinationstheoretische Formulierung der Verbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide mit Karbonylverbindungen aus. Es gelingt ihnen, auf dieser Basis eine einleuchtende Erklärung ihrer Versuchsresultate zu geben.

Interessante Doppelverbindungen zwischen Magnesiumbromid, Aether und organischen Verbindungen, wie Aldehyden, Estern, Aminen usw. sind von **Ahrens** u **Stapler** (B. **38**, 3259 [1905]) beschrieben worden, z B ·

$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$, $C_6H_5 . CHO$,
$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$, $C_6H_4(CH_3)CHO$ (p-),
$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$, $(C_4H_3O)\ CHO$,
$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$, $CH_2(COOC_2H_5)_2$,
$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$ $C_6H_4(CH_3)NH_2$ (p-)

Ihnen schließen sich noch Verbindungen folgender Art an

$$Mg{<}{Br \atop CH_2 . CH_2Br}, \ (C_2H_5)_2O, \ C_6H_5 . CHO$$

$$Mg{<}{Br \atop CH_2 . CH_2Br}, \ (C_2H_5)_2O, \ C_6H_4(CH_3) . CHO \text{ (p-) usw.}$$

Seite 81: Außer der schon bekannten Verbindung des Benzoesäureanhydrids mit Schwefelsäure $(C_6H_5CO)_2O$, H_2SO_4 beschreiben **Max Bergmann** u. **Radt** (B. **54**. 1652 [1921]) noch die Vereinigung des Chlorids der Benzoesäure mit Schwefelsäure, C_6H_5 COCl, H_2SO_4; sie machen auf die Bedeutung dieser Verbindungen für das Verständnis der Benzoylierungen bei Gegenwart von Schwefelsäure aufmerksam.

Seite 89 Das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Düngemittel in den Handel gebrachte Harnstoffkalziumnitrat ist nicht das bereits von **Werther** (J pr [1] **35**, 57 [1845]) hergestellte Hexaharnstoffkalziumnitrat, sondern das Tetraharnstoffkalziumnitrat, $4NH_2 . CO . NH_2$, $Ca(NO_3)_2$, das analog dem Salz $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ zusammengesetzt ist; vgl. C. **Bosch**, Z. El. **24**, 368 [1918]; C. **1919**, II, 411.

Seite 126: Hingewiesen sei noch auf die von Ramberg (Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. [Lund] N. F. **19**, Nr. 2 [1908]) beschriebenen Verbindungen der Aethylthioglykolsäure mit den Cuprohalogeniden und auf die von Tiberg (B. **49**, 2031 [1916]) isolierten Additionsprodukte der Cuprohalogenide mit den Estern der Aethylenthioglykolsäure.

Seite 153: Ueber die Verbindungen des Azetonitrils, Propionitrils und Benzonitrils mit Aluminiumchlorid siehe Perrier, C. **1895**, II, 295; z. B

$AlCl_3, CH_3CN$; $AlCl_3, 2CH_3CN$; $2AlCl_3, CH_3CN$

Seite 178: Zu den Resultaten der Arbeit von W. Hieber (B. **54**, 902 [1921] siehe die Mitteilung von W. Dieckmann (B. **54**, 2251 [1921]).

Seite 185: Ueber innere Komplexsalze der Thioglykolsäure siehe Ramberg u Tiberg, B. **47**, 730 [1914].

Seite 199: Verbindungen von chinhydronartigem Charakter sind vielleicht auch die Pyranhydrone von Schneider u Meyer (B. **54**, 1484 [1921] .

Berichtigungen.

Seite 58 Anstatt Zinnamylidenakrylsäure lies. Zinnamylidenessigsäure oder Zinnamenylakrylsäure

Seite 61 in Zeile 16 ist das Wort „hydrolytisch" zu streichen

Seite 91 muß es bei der Darstellung der HF-Verbindungen heißen anstatt daß sie „diese" unter Zusatz .. lösten, daß sie „die neutralen Salze" unter Zusatz lösten.

Seite 118. Anstatt Mittel zur „Isolierung" verschiedenartiger Proteine lies Mittel zur „Trennung" verschiedenartiger Proteine.

Seite 157· Die in Zeile 14 angegebene Verbindung $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ist sog Platosamminchlorid, also trans-Dichlordiamminplatin

Seite 159 Die beiden Verbindungen in Zeile 4 mit 1 resp 2 Mol $CuCl_2$ enthalten noch je 2 Mol. HCl

Seite 179: In den beiden großen Formeln I und II unten auf der Seite ist statt R jedesmal A zu setzen.

Seite 182: In der letzten Formel der zweiten Formelreihe muß R unter CO gesetzt werden.

Seite 185· In der Formel inmitten der Seite ersetze C—CO durch O - CO

Namenverzeichnis.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

S.

T.

Sachregister.

Die Molekülverbindungen sind im Register rein additiv geschrieben, ohne Rücksicht auf ihre nähere Zusammensetzung oder Konstitution.

Die anorganisch-organischen Molekülverbindungen werden nur unter dem organischen Bestandteil geführt.

Von den rein organischen Molekülverbindungen sind die Chinhydrone und chinhydronartigen Verbindungen nur unter der chinoiden Komponente, die Molekülverbindungen der Nitrokörper nur unter der nitroiden Komponente registriert, alle anderen rein organischen Molekülverbindungen werden doppelt geführt.

In dem Register konnten die Nachträge noch berücksichtigt werden.

Die Rechtschreibung ist die des Chemischen Zentralblatts.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

O.

T.

U.

V.

W.

X.